

平成 28 年度 修士論文

ナノ滑り摩擦像の観察

学籍番号：1533016

氏名：上條 将彦

先進理工学科

主任指導教員：鈴木 勝 教授

指導教員：佐々木 成朗 教授

提出日：平成 29 年 1 月 24 日

目次

第 1 章	序論	1
1.1	摩擦力顕微鏡 (FFM)	2
1.2	先行研究	4
1.2.1	AFM-QCM 顕微鏡の作製	4
1.2.2	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板間の接触における、荷重及び基板振幅依存性	7
1.3	目的	11
第 2 章	測定原理・方法	17
2.1	AFM-QCM 顕微鏡の測定原理	17
2.1.1	AFM-QCM 顕微鏡	18
2.1.2	水晶振動子マイクロバランス (QCM)	22
2.1.3	エネルギー散逸像の取得モード	23
第 3 章	試料作製の改良	27
第 4 章	AFM-QCM 顕微鏡による測定	31
4.1	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板における測定	31
4.1.1	基本波における測定	32
4.1.2	三倍波における測定	32
4.1.3	三倍波における Si ₃ N ₄ 探針-Au 基板の測定	33
4.1.4	三倍波における Si ₃ N ₄ 探針-Au 基板と Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板の測定の比較	36
4.2	HOPG 表面のスキャン	36
4.3	今後の課題	38
第 5 章	結論	41

目 次

1.1 エジプトのレリーフ	1
1.2 ダ・ヴィンチの摩擦実験	2
1.3 見かけの接触面積と真実接触面積.	3
1.4 Mate の実験	3
1.5 (a) 摩擦力の位置依存性と (b) 摩擦力像	4
1.6 Muller の実験のトポ像と水平力像断面	4
1.7 水平力の荷重依存性	5
1.12 Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の 垂直荷重依存性。	8
1.13 Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の 垂直荷重依存性の断面図。	9
1.15 Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の 基板振幅依存性の断面図。	10
1.8 AFM-QCM 顕微鏡	12
1.9 AT-cut 水晶振動子を用いた測定における (a) 荷重 N , (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (c) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性。[6]	13
1.10 (a) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (b) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$, (c) 平均動摩擦力の基板 振幅依存性. グラファイト基板 (□) およびフラーレン基板 C_{60} (○)[6].	14
1.11 1 次元 Tomlinson モデル	15
1.14 Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の 基板振幅依存性。	15
2.1 AFM-QCM 顕微鏡の模式図	18
2.2 AFM-QCM 顕微鏡の駆動機関	19
2.3 摩擦顕微鏡における荷重の制御	20
2.4 標準窒化シリコンカンチレバー (OMCL- TR400PSA) 写真。	21
2.5 標準窒化シリコンカンチレバー (OMCL- TR400PSA) のスペック	21
2.6 レーザー	22
2.7 四分割フォトダイオード	23
2.8 トランスインピーダンスアンプおよび加減算回路. オペアンプは AD8512 ま たは AD8513 を使用した。	24
2.9 QCM によるエネルギー散逸の測定の原理図	25
2.10 PI 制御回路	25

3.1	濃度の異なるワニス（左から (a) (b) (c)）	28
3.2	試料作製用の治具	29
3.3	極細スポイト	30
3.4	完成した試料	30
4.1	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板における基本波での (a) 荷重 (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (c) Q 値の逆数の変化、 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性	33
4.2	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板における (a) 荷重 (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (c) Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性	34
4.3	Si ₃ N ₄ 探針-Au 基板における (a) 荷重 (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (c) Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性	35
4.4	HOPG と Au 基板の場合の共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ と Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性の立ち上がり	36
4.5	測定例 Si ₃ N ₄ 探針-Au 基板における (a) トポ像、(b) 摩擦力像、(c) 有効的なバネ定数像	37
4.6	測定例の白線部断面 Si ₃ N ₄ 探針-Au 基板における (a) トポ像、(b) 摩擦力像、(c) 有効的なバネ定数像	39

第1章 序論

人々は古来より摩擦と向き合い、コントロールしようと試みてきた。古代エジプトのレリーフでは巨大な石像の進行方向に砂と液体をまくことで動摩擦を低減させ、引きずりながら運搬している様子も残っており、人々にとって摩擦が身近なものであったことが伺われる。(図 1.1) また、15 世紀には発明家や画家として有名なレオナルド・ダ・ヴィンチも摩擦についての実験の様子をスケッチとして残している。(図 1.2) 19 世紀にはアモントンとクーロンの固体-固体間の摩擦について経験則から、アモントン-クーロンの法則が広い範囲で成り立つことが発見された。

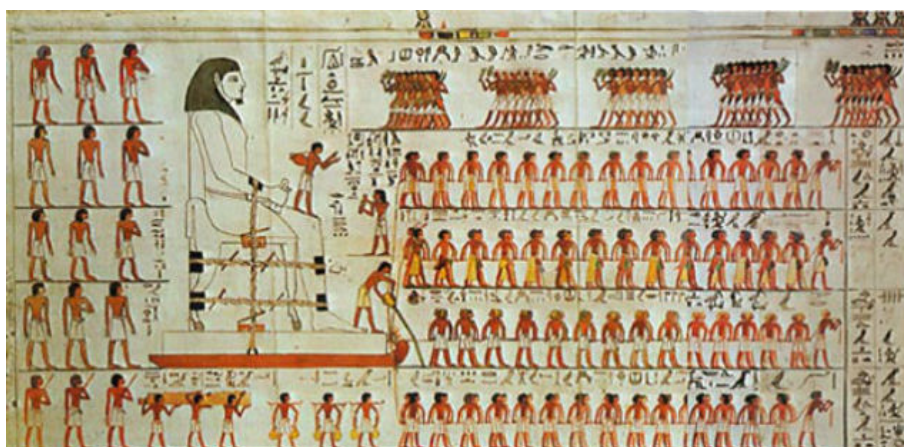


図 1.1: エジプトのレリーフ。

1. 摩擦力は垂直荷重に比例する。
2. 摩擦力は見かけの接触面積に比例しない。
3. 動摩擦力は最大静摩擦力より小さい。
4. 動摩擦力は速度によらず一定である

このうちはじめの二つについてはダ・ヴィンチが発見していたが、人々には一度忘れ去られていた。アモントン-クーロンの法則が成り立つ理由として、20 世紀に凝着説が提唱されるまでは、広く凹凸説による摩擦現象の説明が考えられていた。滑らかな物体表面でも実際には微視的な凹凸が存在する。物体をこすり合わせると接触面どうしの小さな凹凸が噛み合い、お互いに凹凸の山を乗り越えなければならないために力を使うという考え方である。この説から推測すると、物体

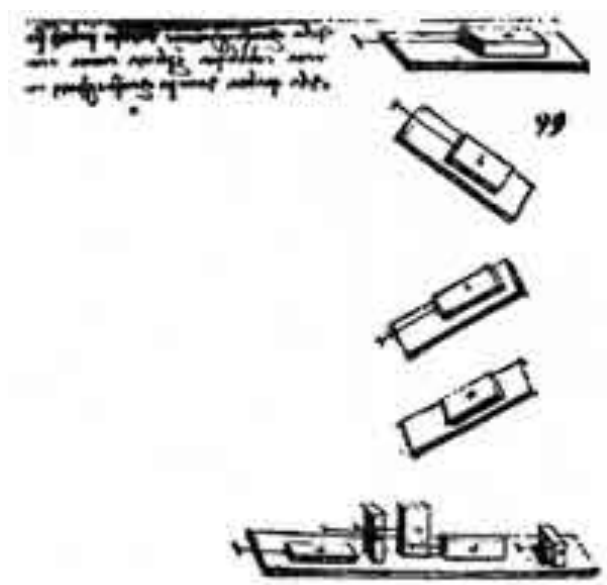


図 1.2: ダ・ヴィンチの摩擦実験.

表面を磨きより滑らかにすれば摩擦は小さくなることが考えられる。しかし、実際には粗い表面よりもよく磨かれたガラスなどのほうが摩擦は大きくなるため、現在では否定されている。

20 世紀に入り有力だとされている説に凝着説がある。凝着説では物体どうしを接触させた場合に見かけ上の接触面ではなく微視的な物体表面の凹凸がお互いに接触する。そして、接触している凸部分では原子間力などにより凝着が起り、滑らせるためにはその凝着を切らなければならないため摩擦が発生するという考え方である。実際に固体-固体間の摩擦は見かけ上の接触面で起きているのではなく、真実接触面といわれる面間で起きていることが知られている。(図 1.3) 真実接触面とは見かけ上の接触面に存在するナノスケールの凹凸のうち、実際に接触し合う接触点のことです。そのため摩擦を理解するためには、ナノスケールの真実接触面に注目することが重要となってくる。1985 年、Binnig により原子力顕微鏡 (AFM) が発明され、1987 年にはそれを用いて Mate らがナノスケールの一点での水平力による格子像を観察することに初めて成功し摩擦力顕微鏡 (FFM) が誕生した。[1][2] これらの実験手法の発明によりナノスケールでの摩擦力の測定が可能になった。さらに 1996 年、イギリスにおいて今まであった様々な摩擦の分野を統合した学問を、ギリシャ語で摩擦するという意味の言葉からトライボロジーと呼ばれるようになった。

1.1 摩擦力顕微鏡 (FFM)

摩擦力顕微鏡 (FFM) は、試料表面をナノスケールの位置分解能を持って摩擦力分布を測定するための装置である。AFM 探針を試料の表面とナノ接触をつくり水平に走査することで、探針のねじれから水平力や摩擦力を測定することができる。1987 年 Mate らは HOPG (高配向熱分解グラファイト) の表面をタングステンワイヤで走査し、探針と HOPG 間に発生する摩擦の測定を行った。[2](図 1.4) この実験ではタングステンワイヤに発生したねじれを測定し、水平力を測定

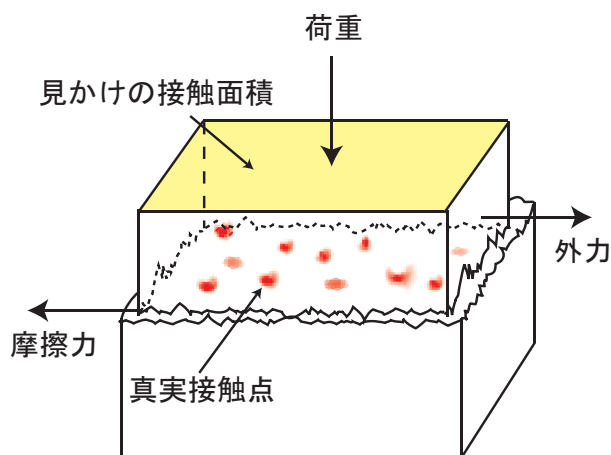


図 1.3: 見かけの接触面積と真実接触面積.

した。図 1.5(a) は三通りの荷重で走査を行った場合の摩擦力の位置依存性についてのグラフである。ヒステリシスループの面積は摩擦のした仕事を表し、荷重が増大するにしたがって仕事量も増えていることがわかる。また、摩擦力に周期的な変化が見られるが、この周期は 0.25 nm であり HOPG の格子周期に近い。また、図 1.5(b) はラスタースキャンのよって観測された、摩擦力像である。摩擦力像においても 0.25 nm 程度の HOPG の格子周期と同じ周期性を見ることができる。この実験によって、初めてナノスケールにおける摩擦力像が観測されたことで、ナノトライボロジーの研究の発展につながった。

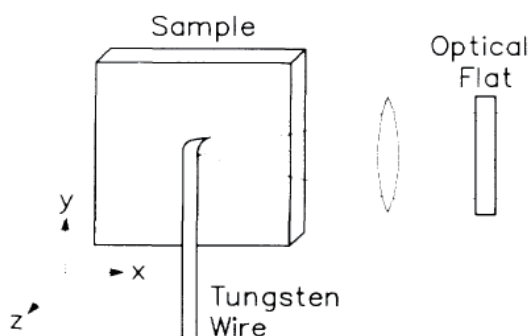


図 1.4: Mate の実験.

1997 年に Muller らが FFM で原子ステップ構造の摩擦力を測定した。[3] 測定は超高真空中で行われ、 Si_3N_4 の探針で HOPG 試料を走査した。図 1.6 はトポ像およびステップ構造でのトポと水平力の断面図である。ステップを上がる過程でも下る過程でもエッジ部分で水平力が增大していることがわかる。図 1.7 はこのときのステップのでの水平力の荷重依存性についてのグラフである。ステップを上がる過程では荷重の増加に対し、水平力が依存して大きくなっている。また、ステップの高さにも依存し大きくなる。一方、下る過程では水平力は荷重に依存せず、ステップの

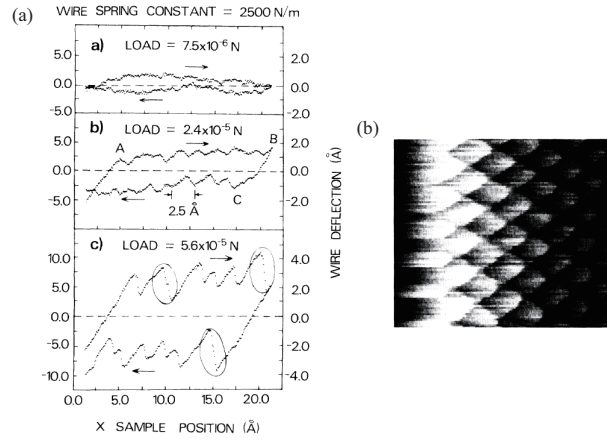


図 1.5: (a) 摩擦力の位置依存性と (b) 摩擦力像.

高さにもわずかに依存するのみである。

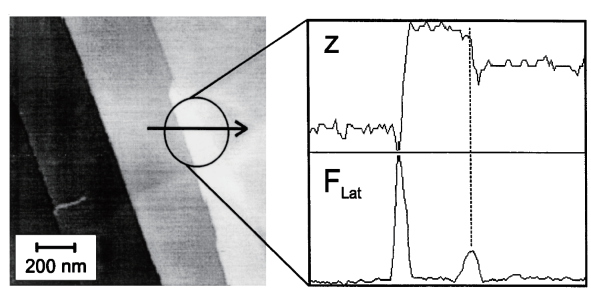


図 1.6: Muller の実験のトポ像と水平力像断面.

1.2 先行研究

1.2.1 AFM-QCM 装置によるグラファイト基板と C_{60} 蒸着膜基板の測定

今まで、我々の研究室では動摩擦を観測するために図 1.8 のような原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバラン (QCM) を組み合わせた AFM-QCM 装置を用いてナノスケールにおける滑り摩擦の研究を行ってきた。[9] カンチレバー探針のすべり距離を水晶振動子の振幅を変えることで基板格子定数以下から、それを超える距離まで制御し、水晶振動子の共振周波数 $\Delta f_R/f_R$ と Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ を測定する。これによりナノスケールでの接触面における有効的なバネ定数、エネルギー散逸から摩擦のした仕事分かる。

図 1.9 に自己検出型 AFM と AT-cut 水晶振動子を用いた QCM で測定した、いくつかの基板振幅における (a) 荷重 N , (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (c) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性を示す。[6] グラファイト基板を貼り付けた水晶振動子に AFM 探針を接触させ、水晶振動子の共振周波数と Q 値の変化を測定した。共振周波数の増加 $\Delta f_R/f_R$ は基板振幅が小さいほど大きい。

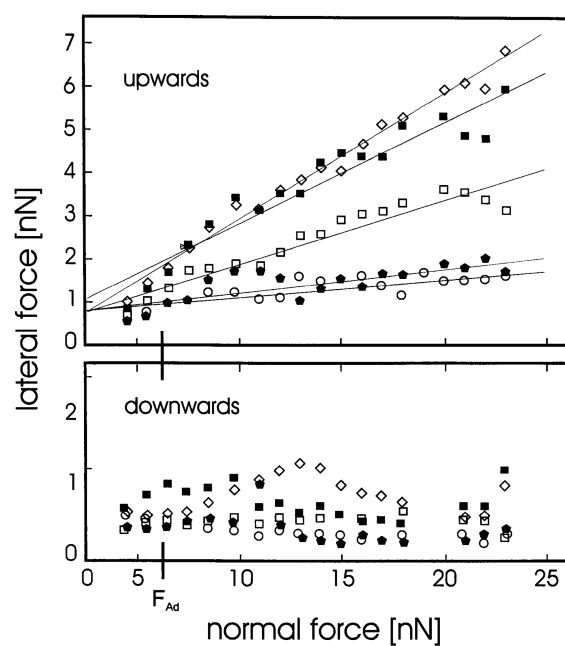


図 1.7: 水平力の荷重依存性.

Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ は基板振幅 0.27 nm の時最大になった。グラファイトの格子定数は 0.25 nm であり、近い値で Q 値が変化していることが分かる。

図 1.10 はある荷重における (a) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ と (b) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$, (c) 平均動摩擦力の基板振幅依存性である。グラファイト基板とフラーレン C_{60} 蒸着膜基板の結果を合わせて示しており、両測定とも定性的には同じ振舞となっている。(a) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ はグラファイト基板の場合、小さい基板振幅からおよそ 0.2 nm までは一定の値を示し、その後減少する。 C_{60} の場合は小さい振幅から 0.8 nm まで一定の値を示し、その後減少する。一方、(b) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ はグラファイト基板の場合、ピークを示すのは 0.3 nm 付近で、 C_{60} の場合は 0.8 nm 付近である。0.8 nm は C_{60} 結晶の [111] 面の格子定数に近い。これらの結果から共振周波数の変化と Q 値の変化は基板振幅が格子定数付近で振舞を変えることが分かった。

これらの結果からすべり距離あたりの平均エネルギー散逸、つまり平均動摩擦力が求められる。図 1.10(c) は平均動摩擦力の基板振幅依存性を示している。小さい基板振幅ではグラファイト基板と C_{60} 蒸着膜ともに基板振幅に対して比例して上昇する。その後、格子定数付近の基板振幅で急激に上昇し、さらにそれ以上の振幅ではほぼ一定となる。つまり、格子定数より小さな基板振幅 (すべり距離) では摩擦力は速度に比例する粘性摩擦的な振舞を示し、格子定数を超える振幅では速度に依らない動摩擦的な振舞を示すことが明らかになった。

このような平均動摩擦力の基板振幅依存性は定性的には 1 次元トムリンソンモデルで説明できる。

1 次元トムリンソンモデルでは基板を正弦波で変化する周期ポテンシャル、AFM 探針と接触面の弾性変形による効果を質量 m と質点とばね定数 K のばねに置き換えて考える。また、エネルギー散逸は AFM 探針と基板運動の相対速度に比例する粘性摩擦と仮定する。このモデルによると、小振幅領域では質点は周期ポテンシャルの極小付近で振動するのに対し、格子間隔よりも大きい振幅領域では質点が基板の周期ポテンシャル障壁を乗り越えるナノ滑りが起こるため、エネルギー散逸が大きくなると考えられる。さらに大きな振幅領域でのエネルギー散逸は、質点が乗り越えたポテンシャル障壁の数に比例する。そのため、単位長さあたりのエネルギー散逸、つまり、平均動摩擦力は一定になると考えられる。

AFM-QCM の実験に対応する 1 次元トムリンソンモデルは基板の振動を考慮しており、この場合の 1 次元トムリンソンモデルを図 1.11 に示す。

このモデルで質点の位置を X_t とし、質点 m の運動方程式は以下ようになる。

$$m \frac{d^2 X_t}{dt^2} = -kX_t - H \left(\frac{dX_t}{dt} - \frac{dX_s}{dt} \right) - \frac{2\pi}{a} U_0 \sin \left\{ \frac{2\pi}{a} (X_t - X_s) \right\} \quad (1.2.1)$$

ここで、それぞれの値は

X_t : 探針の位置

X_s : 基板の位置

ω_R : 共振角周波数

k : カンチレバー、基板接触の効果によるバネ定数

H : 速度に比例する定数

U_0 : 基板ポテンシャルの振幅

a : 基板ポテンシャルの周期

である。式 1.2.1 の第一項は有効的なばね定数、第二項は速度に比例するすべり摩擦によるエネルギー

ギー散逸，第三項は探針が基板ポテンシャルから受ける力である。AFM-QCM の実験では，質点 m が基板に与える力から水晶振動子の共振周波数， Q 値の逆数の変化が求められる。[4]

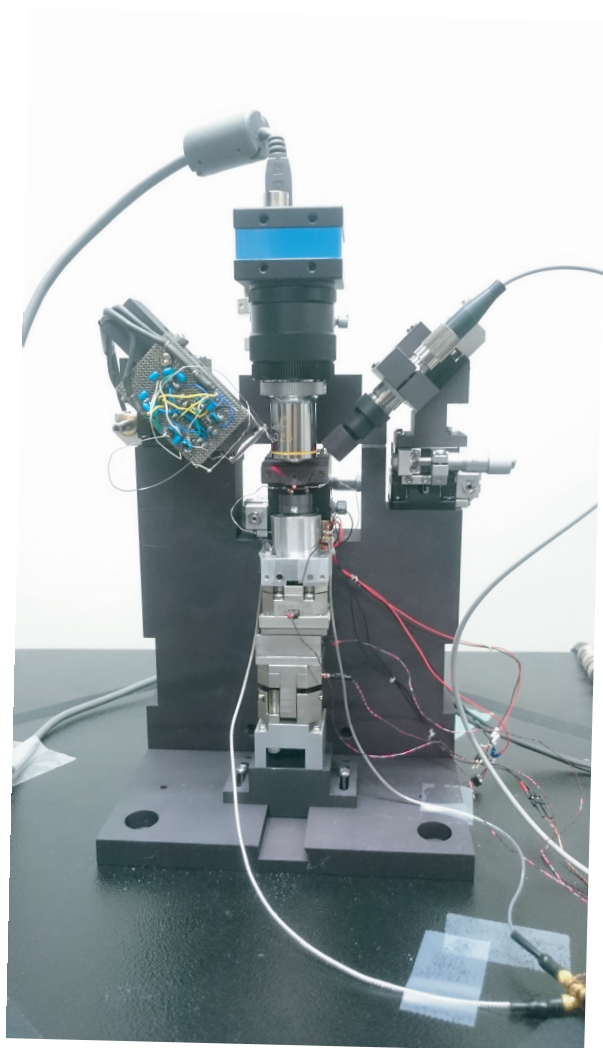


図 1.8: AFM-QCM 顕微鏡.

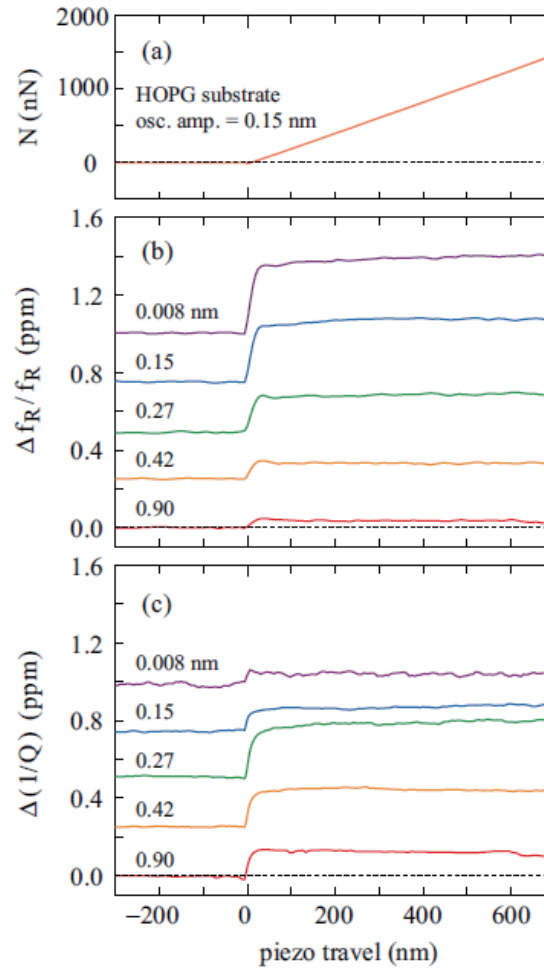


図 1.9: AT-cut 水晶振動子を用いた測定における (a) 荷重 N , (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R / f_R$, (c) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性.[6]

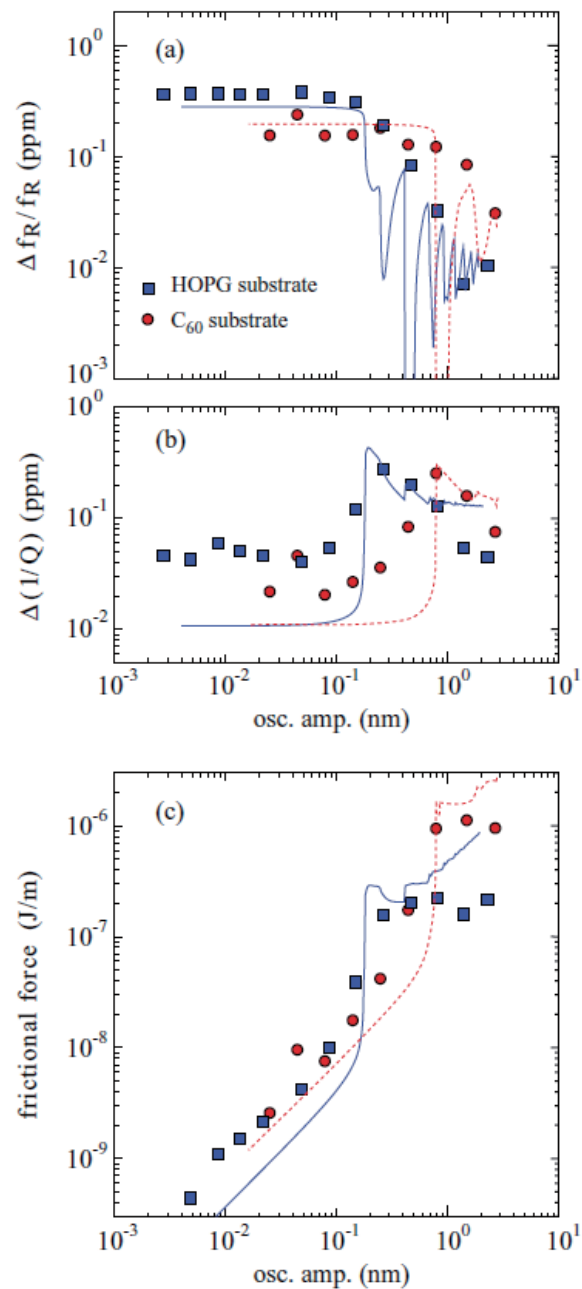


図 1.10: (a) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (b) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$, (c) 平均動摩擦力の基板振幅依存性. グラファイト基板 (\square) および C_{60} 基板 (\circ)[6].

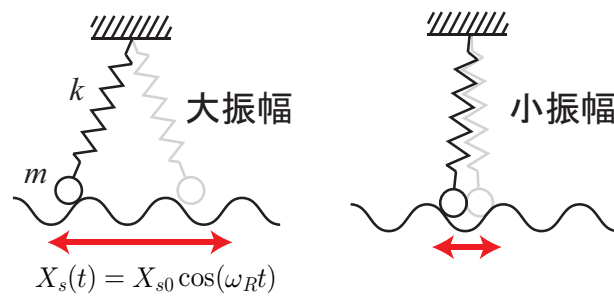


図 1.11: 1 次元 Tomlinson モデル.

1.2.2 AFM-QCM による HOPG 基板の表面観察

AFM-QCM 顕微鏡の解像度は改良を重ねた結果、当初作成時観察することができなかったグラフィットの単層に近いトポ像を取得することができるようになった。[10] 水晶振動子も AT-cut 水晶振動子から音叉型水晶振動子に変わり、最終的には SC-cut 水晶振動子を用いることで水平力像および有効的なばね定数像の解像度の向上に努めてきた。しかし、SC-cut 水晶振動子は本来は三倍波によって測定を行う製品であったが、試料作成過程で三倍波での共振が起こらなくなってしまい、三倍波よりも不安定な基本波での発振による測定を行ってきた。以下に SC-cut 水晶振動子に HOPG を接着した試料を、AFM-QCM 顕微鏡にて Constant-Force モードにてラスタースキャンした窒化シリコンカンチレバー (Si_3N_4) -HOPG 試料間の表面スキャンの測定結果である。水晶振動子の Q 値は 25000 程度の試料を用いている。

図 1.12 は Si_3N_4 探針-HOPG 基板のステップ構造におけるトポ像、エネルギー散逸像、有効的なばね定数像の垂直荷重依存性である。表面スキャンはピエゾステージの移動によって行われ、縦 500 × 横 1000 nm の範囲を縦 64 × 横 128 分割で行った。1 ラインのスキャン時間は 8.8 s 程度なので、スキャン速度は 220 nm/s となる。SC-cut 水晶振動子の振動振幅は、ステップ構造におけるエネルギー散逸や有効的なばね定数の増加が最も大きい 0.24 nm で測定している。スキャンはラスタースキャンで行っており、Forward と Backward に大きな差はないため Forward のデータのみを載せている。Constant-force モードで測定し、荷重を 0 ～ 10.8 nN の範囲で変えながらスキャンを行った。

図 1.12(a), (b), (c), (d), (e), (f) はそれぞれ一定荷重 0 nN, 1.4 nN, 3.6 nN, 5.8 nN, 7.2 nN, 10.8 nN の時のスキャン像である。位置が移動しているのは温度ドリフトなどによるものである。トポ像には 2 段のステップ構造が観察されており、Forward の場合はステップを上る方向となる。エネルギー散逸像ではすべての荷重においてステップ部分で $\Delta(1/Q)$ が増加している。有効的なばね定数像でも同様に、すべての荷重においてステップ部分で $\Delta f_R/f_R$ が増加している。

図 1.13(a), (b), (c), (d), (e), (f) はそれぞれ一定荷重 0 nN, 1.4 nN, 3.6 nN, 5.8 nN, 7.2 nN, 10.8 nN の時のスキャン像の断面図である。図 1.12 の白い点線で断面図をとっている。トポ像の断面図から、ステップの高さは 4 ～ 5 nm 程度であり、12 ～ 15 層程度のステップ構造であると考えられる。

図 1.13 の中央列は $\Delta(1/Q)$ の変化の断面図であり、全ての荷重においてステップ構造に差し掛かったところで $\Delta(1/Q)$ は増加し始め、ステップの中央付近でピークを取っている。しかし、ステップ構造における $\Delta(1/Q)$ の変化量は、小荷重領域 (a) 0 nN と (b) 1.4 nN では 1×10^{-3} ppm 程度であるが、(c) 3.6 nN の一定荷重では 3×10^{-3} ppm 程度と増加している。さらにその変化量は (f) 10.8 nN まで 3×10^{-3} ppm 程度でほぼ一定となっている。また有効的な弾性力像においても、すべての荷重においてステップに差し掛かるところで減少してから増加をはじめ、ステップを乗り越えたところでピークをとっている。小荷重領域 (a) 0 nN と (b) 1.4 nN では 1×10^{-3} ppm 程度であるが、(c) 3.6 nN の一定荷重では $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ ppm 程度と増加している。

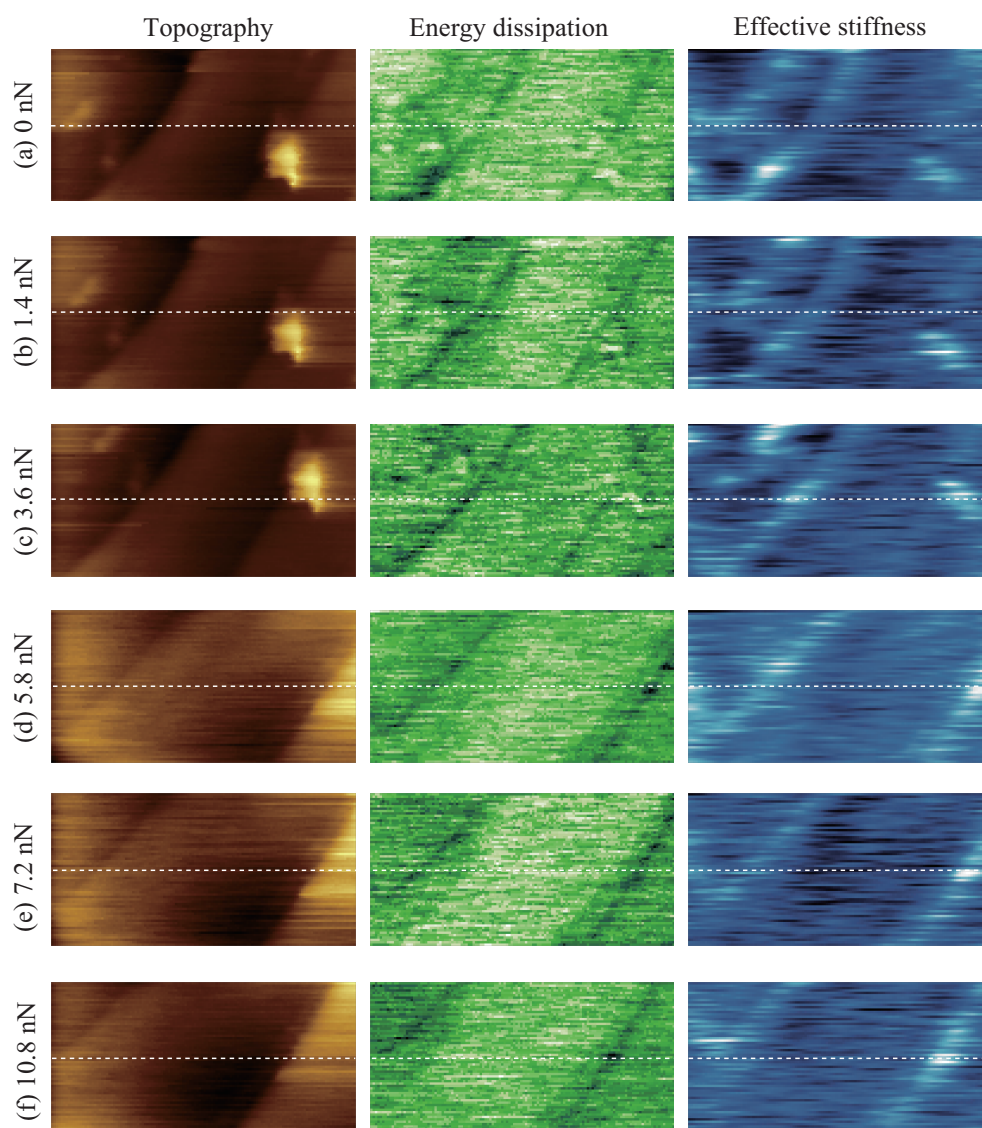


図 1.12: Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の垂直荷重依存性.

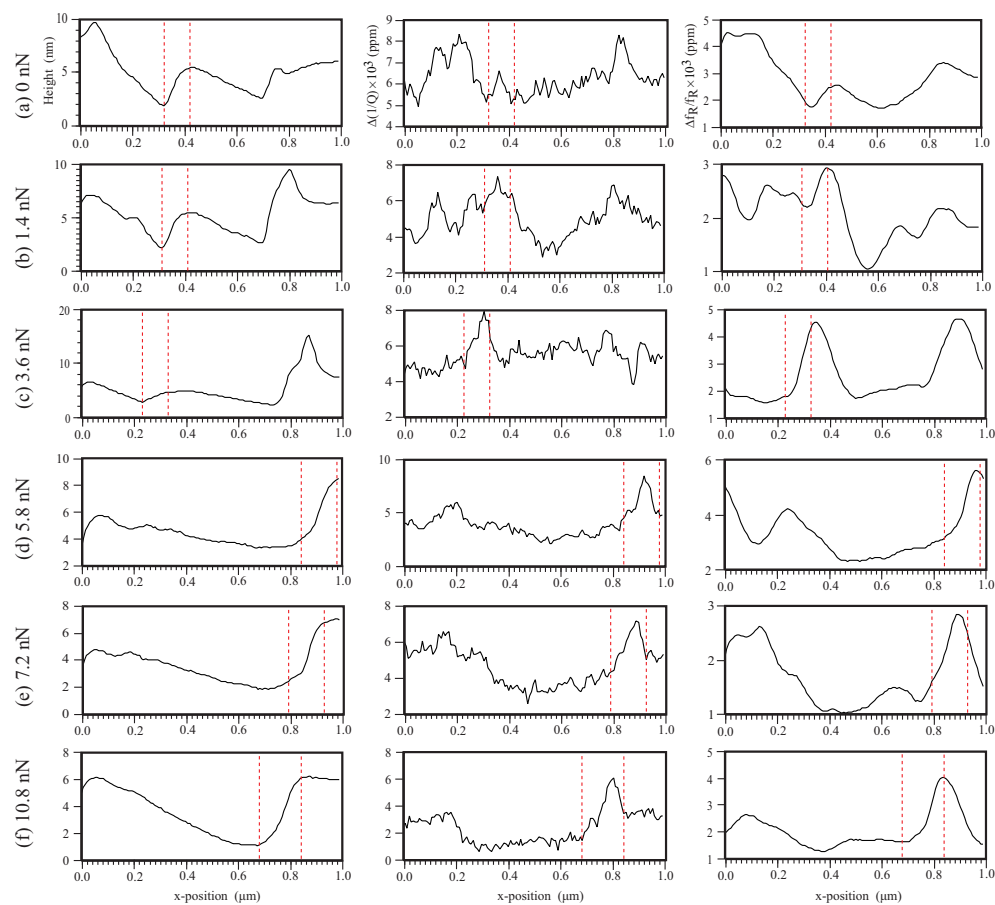


図 1.13: Si₃N₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の垂直荷重依存性の断面図.

図 1.14 は Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的なバネ定数像の基板振幅依存性である。表面スキャンはピエゾステージの移動によって行われ, 縦 $500 \times$ 横 1000 nm の範囲を縦 $64 \times$ 横 128 分割で行った。1 ラインのスキャン時間は 8.8 s 程度なので, スキャン速度は 220 nm/s となる。SC-cut 水晶振動子の振動振幅は $0.012 \sim 0.36 \text{ nm}$ の範囲で変化させた。表面スキャンは Constant-force モードで行われ, 荷重は約 3 nN で測定した。

図 1.14(a), (b), (c), (d), (e) はそれぞれ基板振幅 0.012 nm , 0.024 nm , 0.12 nm , 0.24 nm , 0.36 nm の時のスキャン像である。トポ像ではどの振幅でも同じ構造が見えている。グラファイト基板のステップ構造が 2 段見えており, Forward の場合はステップを上る方向となる。エネルギー散逸像ではグラファイトの格子定数程度の基板振幅である (d) 0.24 nm 前後では, ステップ構造におけるエネルギー散逸の増加が観察されているが, (a) 0.012 nm や (b) 0.024 nm ではステップ構造によるエネルギー散逸は非常に小さいものとなっている。(d) 0.24 nm と比べると (c) 0.12 nm や (d) 0.36 nm ではステップ構造によるエネルギー散逸の増加が観測されにくくなっている。また有効的なバネ定数像でも同様に, (a) 0.012 nm や (b) 0.024 nm では有効的なバネ定数の増加は観測されにくい。格子定数に近い振幅である (c) 0.12 nm や (d) 0.24 nm のときにステップ構造における弾性力の増加が観測されやすい。

図 1.15(a), (b), (c), (d), (e) はそれぞれ基板振幅 0.012 nm , 0.024 nm , 0.12 nm , 0.24 nm , 0.36 nm の時のスキャン像の断面図である。図 1.14 の白い点線における断面図である。トポ像の断面図から, ステップ構造の高さは 2 nm 程度であり, 6 層程度のステップであると考えられる。また, 大きなステップ構造の間に小さいステップ構造も見えており, これは 1 層分の原子ステップだと思われる。

図 1.15(d) 0.24 nm のエネルギー散逸像の断面図から, ステップ構造における $\Delta(1/Q)$ の変化量は $2 \times 10^{-3} \text{ ppm}$ 程度で, ステップ構造の中央付近でピークを取っている。しかし, ステップ構造でピークを取る振舞は格子定数前後の振幅である (c), (d) でも観察されている。対して小振幅領域では, 全体的にノイズが大きいことを考慮しても, ステップ構造に近づくと $\Delta(1/Q)$ が増加しステップの中央付近で $2 \times 10^{-3} \text{ ppm}$ 程度のピークを取るという振舞は見られない。また, すべての振幅において, 1 層のステップ構造ではエネルギー散逸の変化は感度不足で測定できていない。

同様に有効的なバネ定数像においても, 大きなステップ構造の手前から $\Delta f_R/f_R$ が減少したあとに増加し, ステップを超えるところでピークを取るという振舞は, 格子定数付近の基板振幅では $1 \times 10^{-3} \text{ ppm}$ 程度の変化を観察できるが, 小振幅領域では見られない。また, すべての振幅において, 1 層のステップ構造では $\Delta f_R/f_R$ の変化は感度不足で測定できていない。

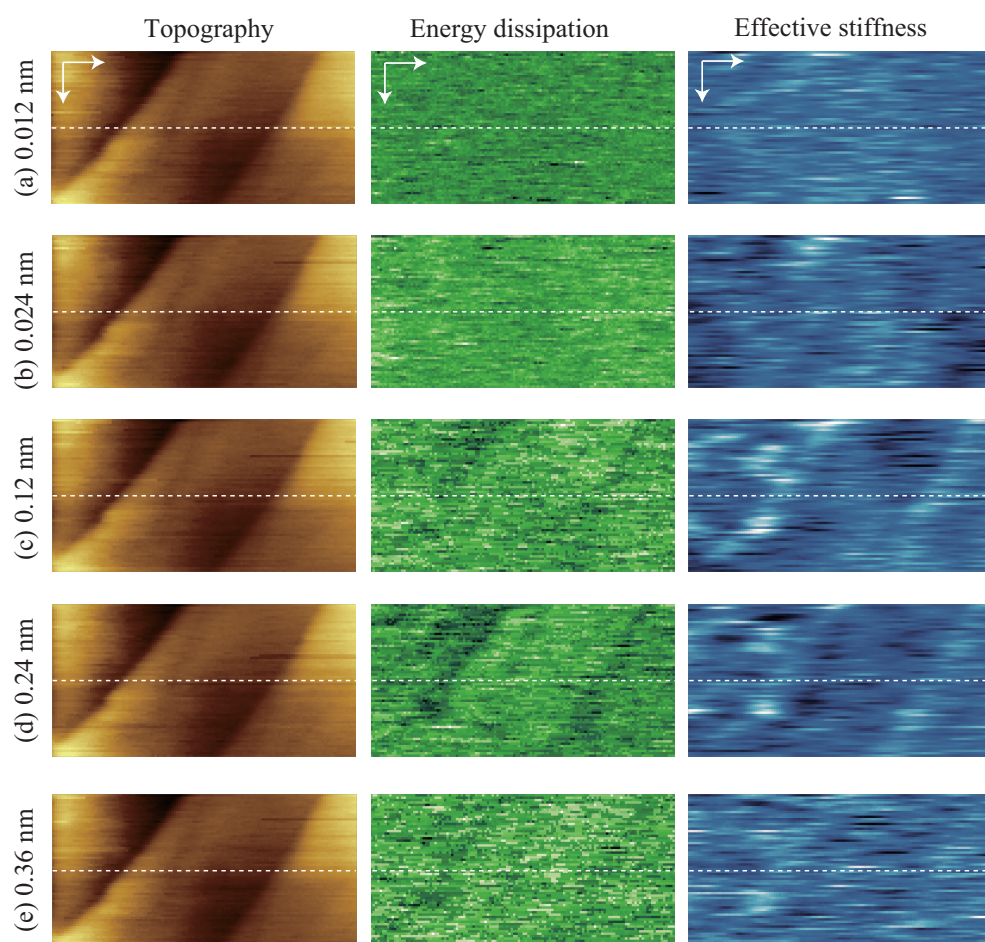


図 1.14: Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の基板振幅依存性.

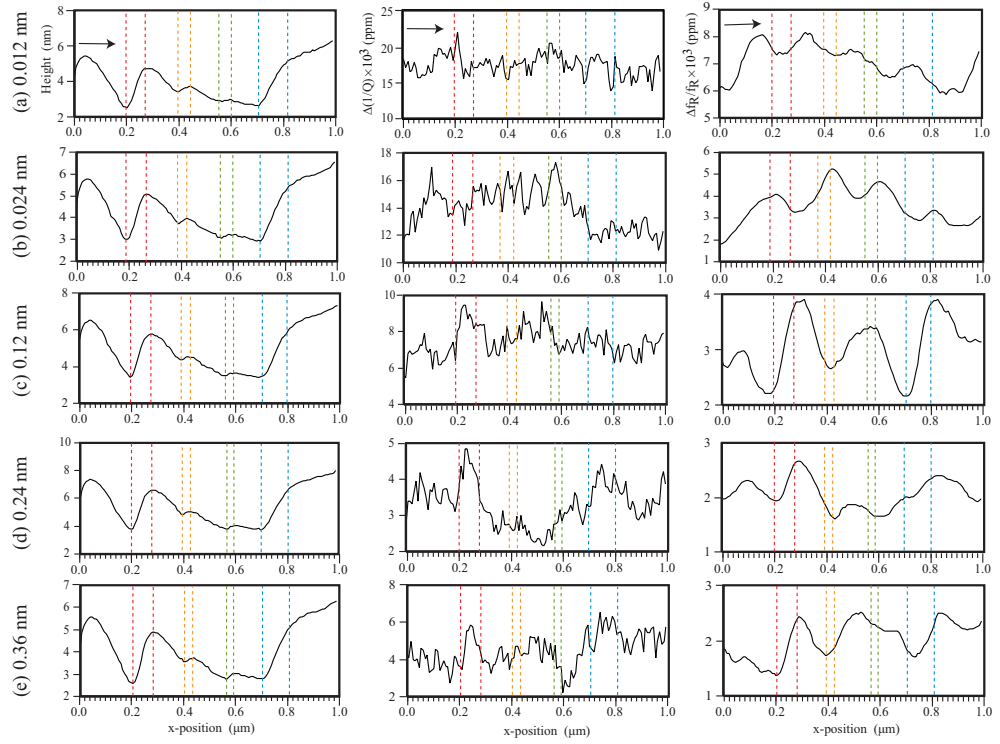


図 1.15: Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の基板振幅依存性の断面図.

1.3 目的

本研究では、今まで基本波で行っていた試料のすべり摩擦の測定を三倍波で行い、今までよりも単層に近い HOPG のステップ構造を観察することを目的とした。これまでの AFM-QCM 装置では SC-cut 水晶振動子の基本波で測定を行ってきた。しかし、AFM-QCM 装置の改良により、より小さな凹凸を測定できるようになったため、従来の基本波では Q 値が低く性能不足となっていた。また、本来 SC-CUT 水晶振動子は本来三倍波で振動させ使用するものであるため、制作方法を改良し三倍波で共振する試料を作成する。

第2章 測定原理・方法

我々の測定装置 (AFM-QCM) は原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバランズ (QCM) を組み合わせることで、ナノスケールの位置分解能と微小荷重での動摩擦を測定する。QCM の共振周波数の変化と Q 値の変化からナノスケール接触面の有効的なばね定数とエネルギー散逸率を求めることができる。また、AFM の縦方向のたわみから測定荷重をピエゾチューブによって制御し、ピエゾチューブの伸縮制御電圧から凹凸を求めることができる。以下に AFM および QCM の原理と測定方法を示す。

2.1 AFM-QCM 顕微鏡の測定原理

我々が開発した AFM-QCM 顕微鏡は AFM と QCM の二つの装置をあわせて構成されている。図 2.1 AFM-QCM 顕微鏡は試料表面とカンチレバー探針間でナノ接触を形成し荷重をかけ、ピエゾチューブによって荷重制御を制御され、その結果から試料表面の凹凸を測定する AFM と、周波数と振幅の変化から有効的なばね定数とエネルギー散逸を測定する QCM で構成されている。ピエゾチューブ上に試料ホルダーを磁石で固定し、測定中の荷重制御をピエゾチューブで、ラスタ走査時の縦横の位置制御をピエゾステージで制御する。ピエゾ素子は電圧を印加すると変形が発生する素子である。今回の装置では微動機関としてピエゾチューブを、粗動機関としてピエゾステージを用いた。図 2.2 また、この装置の特徴として水晶振動子を共振させることで滑り摩擦の測定を行うことを可能としている。

測定には二つのモードが存在する。第一のモードは Constant-height モードである。Constant-height では試料表面を高さ一定にした AFM 探針で走査し測定を行う。第二のモードは Constant-force モードである。AFM は PI 回路により荷重を一定に保ちながら試料表面と探針間にナノ接触を作りながら走査する。

今回測定に用いた水晶振動子、測定試料、カンチレバー、駆動機構は以下のようになっている。

1. 試料 : SC-cut 水晶振動子とその金電極上の HOPG 試料
2. 水晶振動子 : SC-cut 水晶振動子 (基本波 3.37MHz、三倍波 10.0MHz)
3. 荷重測定 : 窒化シリコンカンチレバー (オリンパス社製の標準窒化シリコンカンチレバー, OMCL-TR400PSA) (図 2.4)
4. 微動機構 3.59 nm/V: ピエゾチューブ (型番 : Z20H9 × 10C-EYX (C-601) 富士セラミックス社)

5. 粗動機構 50 nm/V: Z ピエゾステージ (型番:Attocube, ANPz100) と X および Y ピエゾステージ (型番:Attocube ANPx100) 図 2.2

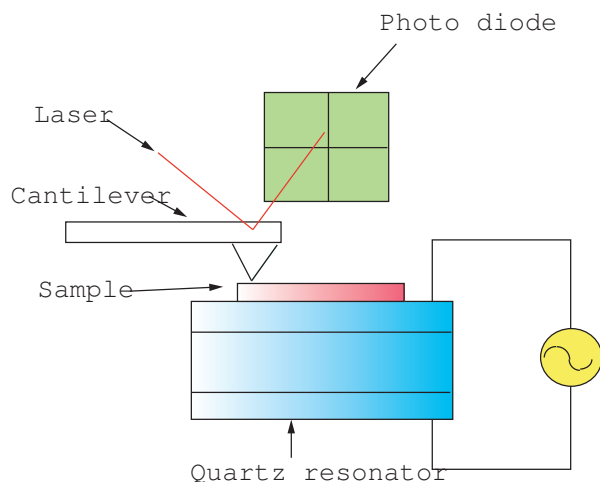


図 2.1: AFM-QCM 顕微鏡の模式図.

2.1.1 AFM-QCM 顕微鏡

AFM は探針と試料表面にナノ接触を作り走査することで表面の凹凸や水平力の観測を行うことのできる装置である。カンチレバーのたわみや捻じれの変位は光てこ方式により測定することができる。図 2.3 のようにカンチレバーが変形すると四分割フォトダイオードに反射し、当たっているレーザー光の位置が変化する。これにより、四分割フォトダイオードの電圧変化からカンチレバーの変位を測定できる。Constant-height モードでは試料に対する探針の高さを一定に保った走査することでカンチレバーのたわみから表面の凹凸像を、捻じれから水平力像を測定することができる。Constant-height では試料表面の凹凸に対し、探針が追従しないため表面を傷つける可能性がある。

一方、Constant-force モードでは荷重が一定になるように探針-試料間の距離を PI 回路によって制御し、走査するもので表面の凹凸像が得られる。距離の微動制御はピエゾチューブにより行う。Constant-force モードでは試料表面の凹凸に対し、荷重を一定とするように探針が追従するため試料表面を傷つけにくい。

カンチレバー探針

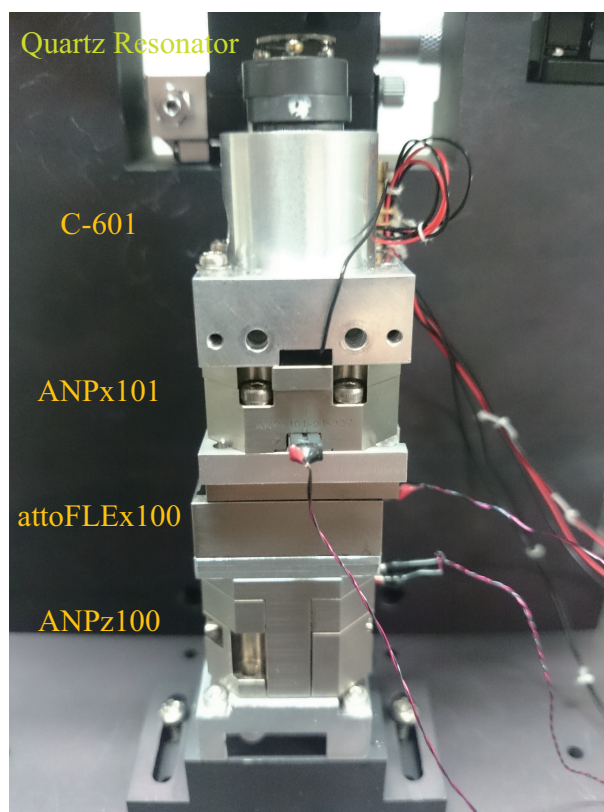


図 2.2: AFM-QCM 顕微鏡の駆動機関.

カンチレバーとは片持ち梁のことである。(図 2.4) カンチレバーのたわみやねじれを検出する方法は、自己検知、光てこ、Fabry-Perot 干渉計などが一般的に採用されている。我々の研究室で使っているものは、光てこ型と呼ばれるものである。光てこ型はカンチレバー探針の先端部にレーザー光を照射し反射光を四分割ダイオードで受光し、発生した光電流を電圧に変換し差をとることすることで変位を測定するという方法である。光てこ型は自己検出型よりも試料にかかる負荷が小さく、より繊細な測定が可能である。一般的に FFM を用いるときにはカンチレバーのねじれによって水平力を測定するため短冊型の探針を用いる。AFM-QCM 顕微鏡ではトポ像を取得するために用いるため、V 型のカンチレバーを用いた。V 型のカンチレバーは短冊形と比べてねじれに対する変形が少ない一方で、たわみやすいバネ定数を持っている。そのためトポ像を取得する場合短冊形よりも V 型のほうが適している。今回用いたカンチレバーはオリンパス社製の標準窒化シリコンカンチレバー (OMCL- TR400PSA)(図 2.5) である。

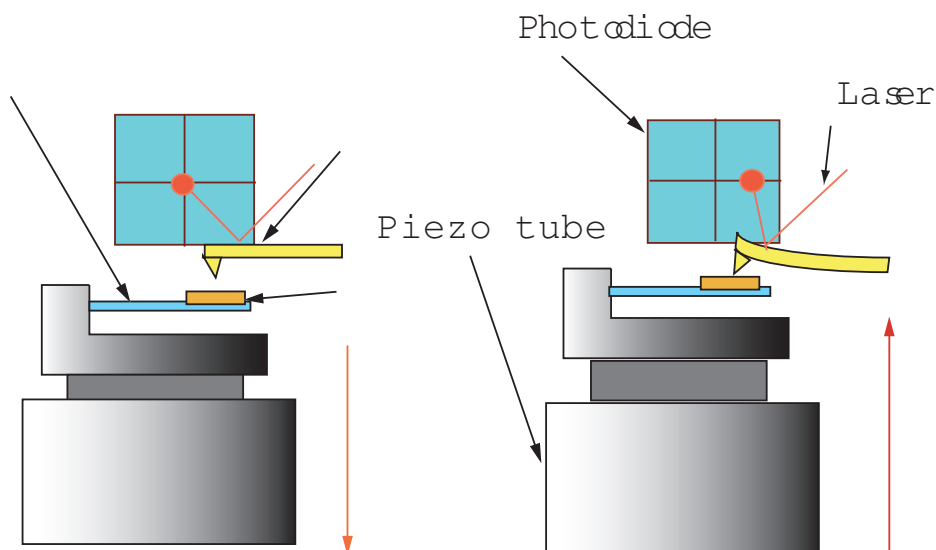


図 2.3: 摩擦力顕微鏡における荷重の制御.

接触面積

今回の測定に用いた標準窒化シリコンカンチレバー (Si_3N_4) の探針の曲率半径は 15 nm である。試料基板はグラファイトである。 Si_3N_4 探針が 100 nN の荷重でグラファイト基板と接触している場合を考える。 Si_3N_4 のヤング率は 300 GPa であるので接触面の接触半径 r_c と接触面積 A_c を見積もると、

$$r_c = \left(\frac{3RL}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.55 \text{ nm} \quad (2.1.1)$$

$$A_c = \pi r_c^2 = 7.5 \text{ nm}^2 \quad (2.1.2)$$

となる。ここで L は荷重、 E^* は有効的なヤング率である。よって Si_3N_4 探針とグラファイトの接触面では原子数百個程度が接していると見積もられる。

レーザー

カンチレバーに照射されるレーザー光のスポットサイズは探針の幅以下に絞ることが望ましいため、AFM-QCM ではコリメーターの先端に片凸レンズを装着した。焦点距離は片凸レンズの先端から 23 mm 程度の距離となった。回折限界は $5.1 \mu\text{m}$ 、横ばい率が 0.5 とするとレーザーのファイバー径が $9 \mu\text{m}$ なので $4.5 \mu\text{m}$ となりスポット径は $9.6 \mu\text{m}$ 程度となる。これは単身の幅 $40 \mu\text{m}$ より十分に小さい。また、実際の焦点でのスポットの大きさもカンチレバーの探針の幅に対し充

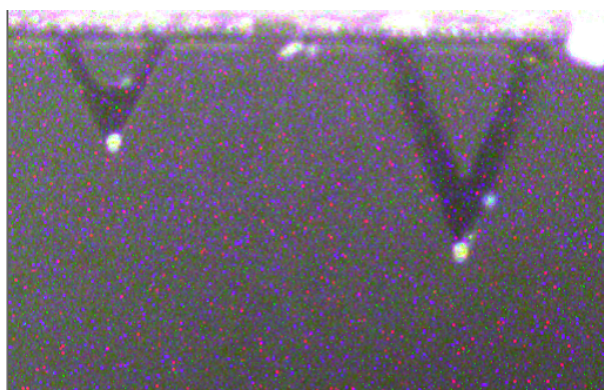


図 2.4: 標準窒化シリコンカンチレバー (OMCL- TR400PSA) 写真.

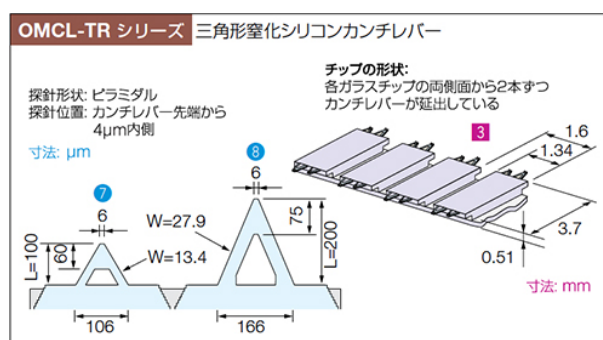


図 2.5: 標準窒化シリコンカンチレバー (OMCL- TR400PSA) のスペック.

分に小さくなった。

四分割フォトダイオード

四分割フォトダイオードとは、フォトダイオードを正方形に四つ並べた素子である。フォトダイオードはレーザーの反射光を受けると電流を発生させる受光素子で、受光強度によって発生電流の量に変化する。四分割フォトダイオードでは、四つの素子の光電流の差を検出することで、反射光のスポットが上下左右どちらに移動したかが分かる。レーザーから照射された光は、一度カンチレバーで反射された後フォトダイオードに入射する。四分割フォトダイオードは受光スポット径の調整用にレーザー光の光路に対し平行方向に 6 mm 間隔で四段階に近さを調整可能なよう変更した。用いた四分割フォトダイオードは、Si PIN フォトダイオード (S5981, 浜松ホトニクス) である。今回使用するレーザーは赤色の半導体レーザーであり、1 mW で照射した場合フォトダイオードには 0.4 mA の光電流が発生する。

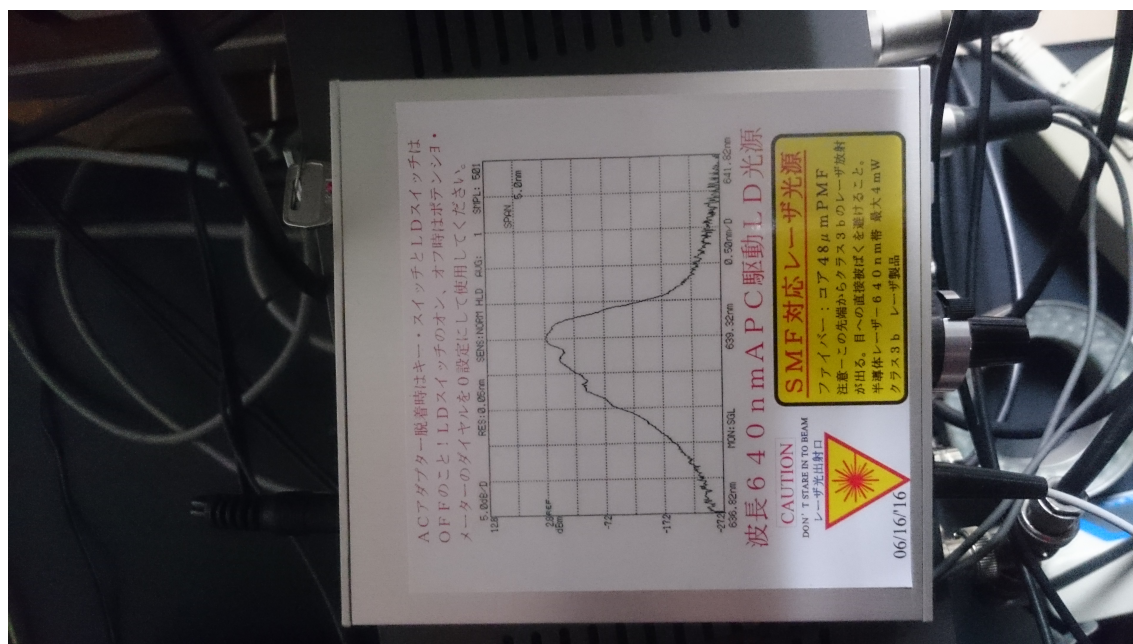


図 2.6: レーザー。

測定回路

回路はフォトダイオードに入射した光によって生じた電流を電圧に変換する I-V 変換器と、各フォトダイオードの出力電圧を加減算することでスポットが上下左右のどちらに移動したかを判定する加算・減算回路から構成される。スポットの移動は $VAFM = (\text{右面の受光量}) - (\text{左面の受光量})$ $VFFM = (\text{上面の受光量}) - (\text{下面の受光量})$ 図とすることで測定できるため、 $VAFM = (V1 + V2) - (V3 + V4)$ $VFFM = (V1 + V4) - (V2 + V3)$ となるような回路を作製し用いた。図 2.8

2.1.2 水晶振動子マイクロバランス (QCM)

測定試料は水晶振動子にワニスで張り付けられている。水晶振動子に交流電圧を印加することで共振振動して、その上から AFM によってナノ接触を形成する。共振状態にある水晶振動子に探針を接触させるとエネルギー散逸が生じ、共振周波数や振幅が変化する。QCM は有効的なばね定数を周波数 f の変化として、エネルギー散逸を Q 値の変化として測定できる。 Q 値の変化は共振の振幅 A から $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = -\frac{1}{Q} \frac{\Delta A}{A}$ の関係を用いて求める。図 2.9 はエネルギー散逸の測定の様子を表したものである。以下の式より有効的なばね定数とエネルギー散逸を測定することができる。質量 M_C 、共振周波数 f_R (共振角振動数 ω_R) の振動子に AFM 探針を接触させたときの共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ および Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ は次式となる。

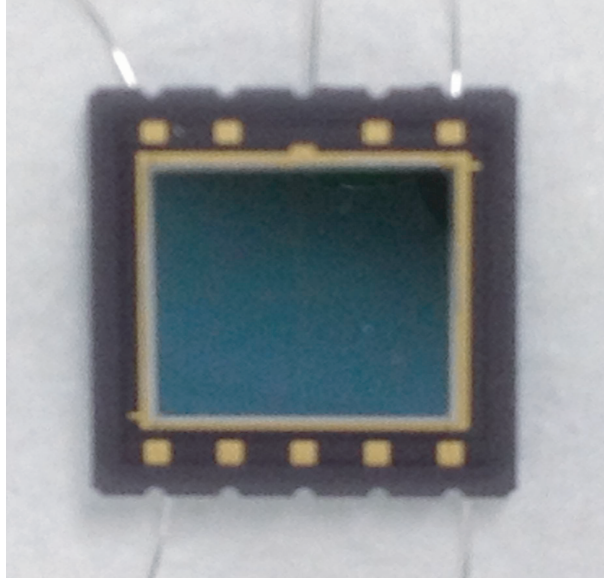


図 2.7: 四分割フォトダイオード.

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = \frac{1}{\omega_R^2 M_C} \kappa \quad (2.1.3)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{\Delta E}{2\pi E} \quad (2.1.4)$$

ここで、 κ は接触による有効的なばね定数、 ΔE は 1 サイクルあたりのエネルギー散逸、 E は振動により振動子に蓄えられるエネルギーである。

2.1.3 エネルギー散逸像の取得モード

AFM-QCM によるエネルギー散逸像は、基板に AFM 探針を接触させた状態でピエゾステージにより縦横方向に走査させることにより得られる。測定には二通りのモードがあり、Constant-height モード、Constant-force モードと呼ばれる。

Constant-height モードは試料上にカンチレバーの探針を当て、試料-探針間の距離を一定に保ち走査する方法である。この方法では試料の凹凸によりカンチレバーにたわみやねじれが生じるため、そこからトポ像と水平力像を得ることができる。また、水晶振動子の共振周波数の変化と基板振幅の変化からそれぞれ有効的なばね定数像とトポ像を取得することができる。しかし、この測定方法だと試料表面を傷つけ、また深い凹部分では探針が浮かび上がり正確に摩擦力を取得することができないという欠点がある。

Constant-force モードでは、荷重を一定に保ちながら測定する方法である。AFM シグナルの変化に対し PI 制御回路を用いてピエゾチューブを制御することで、試料-探針間の距離を保つことと荷重を一定に保つ。Constant-force モードと異なり AFM 自体はナノ接触を形成し荷重を制御

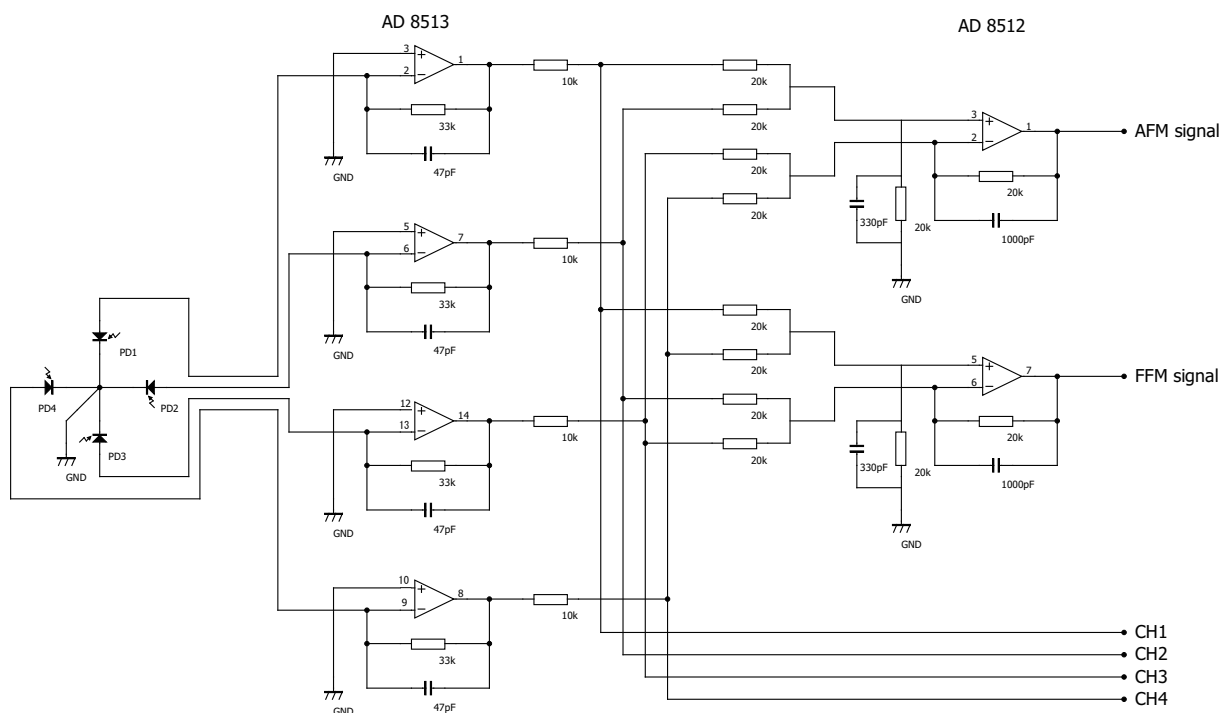


図 2.8: トランスインピーダンスアンプおよび加減算回路。オペアンプは AD8512 または AD8513 を使用した。

するためにのみ使われ、荷重と試料-探針間の距離が一定であるので AFM からはトポ像や水平力像を得ることはできない。しかし、荷重を制御するためのフィードバック電圧からトポ像を得ることができる。また、Constant-height モードと同様に水晶振動子の共振周波数の変化と基板振幅の変化からそれぞれ有効的なばね定数像とトポ像を取得することができる。

Constant-force モードは、試料にかかる負荷が Constant-height モードに比べて、負荷が低い荷重で一定にすることが容易なので、試料を傷つける恐れが少ない。Constant-force では Constant-height モードと違い、追従性が高いので大きな凹凸がある場合でも探針が浮いてしまうことがないため摩擦力を正確に測定することができる。デメリットとしてはフィードバック制御のためにスキャン時間が延びてしまうことなどが挙げられる。

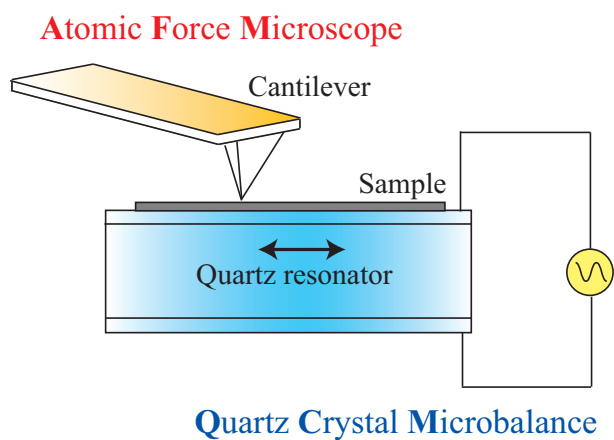


図 2.9: QCM によるエネルギー散逸の測定の原理図.

PI 制御回路

図 2.10 はフィードバック制御回路として設計・作製された PI 制御回路の回路図である。レファレンス電圧源、減算回路、加算回路、比例 (P) 回路、積分 (I) 回路等から構成されている。比例回路の比例ゲインは 1 倍、積分回路の積分時間は 0.022 秒であり、比例ゲインおよび積分時間は可変抵抗により調節できる。REF102P により安定的に出力される 10 V の電圧を抵抗分割することにより基準値を設定できる。回路の出力の前に 3.3 V ツェナーダイオードを直列に繋ぎ、大電圧でピエゾ素子を破壊しないよう設計されている。

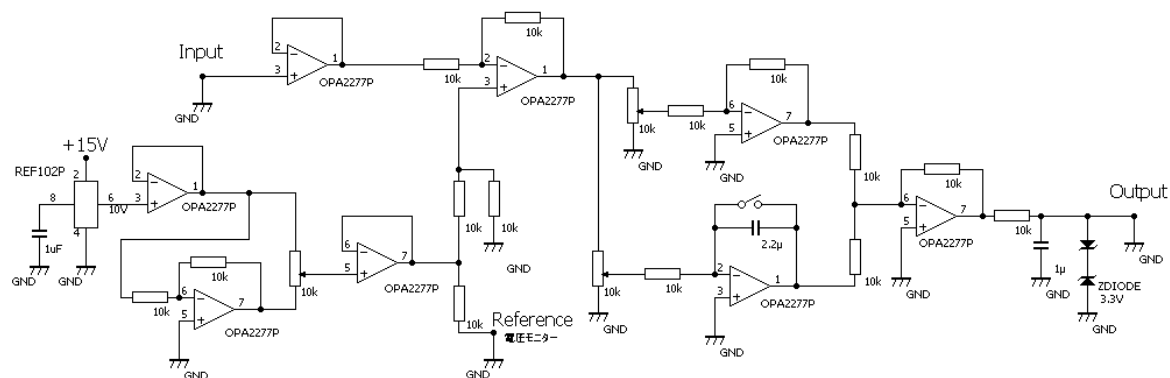


図 2.10: PI 制御回路.

第3章 試料作製の改良

従来実験に使用していた試料は SC-cut 水晶振動子を用いていたが、安定性の高い三倍波で共振させることができず Q 値は 2.5×10^4 程度と低いものだった。そのため、改良され解像度の向上した装置に対し、ミスマッチ名組み合わせとなりより薄いグラファイトのステップ構造での摩擦力像の観察の障害となっていた。以前よりもより薄いグラファイトもステップ構造での測定結果を得るために、新規に三倍波で共振することができる SC-cut 水晶振動子試料を作成した。基本的に材料は同じであるが、製作工程を大幅に変更した。試料には HOPG(高配向熱分解黒鉛)を用いた。C 面間は六角形に炭素が配列し炭素間は強く結合しているのに対して C 面間は弱く結合しているので、それを劈開することで原子的に平坦な基板を作ることができる。HOPG は大きな塊からテープなどで薄く剥がし、ポンチを用いて直径 1 mm 程度の円形のものを作製した。従来は 2 mm 程度の直径で作成していたが、軽量化のために直径を小さくした。ポンチでくり抜いた HOPG を水晶振動子にワニスで張り付ける。その後表面をテープで剥き、さらに試料を薄く軽くするために綿棒でこすり試料を作製している。HOPG の格子定数は 0.25 nm である。

ワニスの調合

ワニス は 固体のものをアセトンとエタノールで希釈したもので接着剤として用いている。ワニスは従来使用していた図 3.1 (b) (c) 以外に濃度の異なる物を作成し、三種類のワニスを用意した。ワニスは台座と水晶振動子間と水晶振動子と試料間の接着に用いられる。水晶振動子は電圧をかけるためにバネ型の端子を接続しなければならないが、このとき横から強い力が加わる。また、水晶振動子上のグラファイトを薄くするためにスコッチテープで何度も剥離するため強い強度が求められる。グラファイトを剥離する理由は、水蒸気や塵に汚染されていないきれいな層を出し測定結果を向上させるためと、薄くすることでより軽量化し水晶振動子の Q 値を向上させる二つの意味合いがある。今回の実験では新たに作成したワニス (a) ですべての接着を行った。これよりも濃度の濃いワニスを使用して作成した場合、重量が重くなり三倍波で共振させることができなくなってしまうためである。

治具の作成

今回以前よりも性能のよい試料を作成するため、新たに治具を作成した。以前作成していた試料

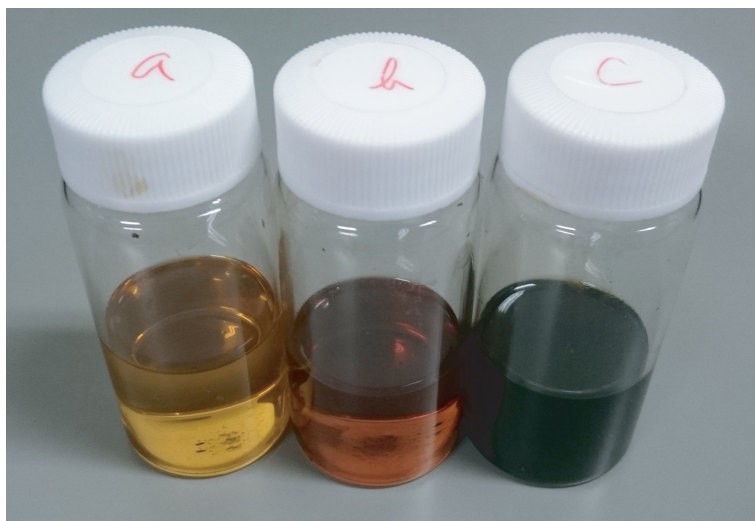


図 3.1: 濃度の異なるワニス（左から (a) (b) (c)）.

は、水晶の中心付近に目分量で試料を貼り付けていた。しかし、重量バランスを均等にし、最も振動している水晶振動子中心付近に試料を正確に貼り付けるために図 3.2 のような治具を作成した。素材はナイロンとプラスチックからできている。使用方法是以下のとおりである。

1. 治具 (a) に水晶振動子を入れ、治具 (b) で底に蓋をする。
2. 治具 (a) の上に開いている穴に筆につけたワニスを塗る。
3. 治具 (a) の上にあいている穴にポンチでくり貫いた HOPG をセットし、ラマーで水晶振動子まで押し出す。
4. ラマーを治具から引き抜いた後治具 (b) をはずし、水晶振動子を取り出す。
5. ワニスを常温で乾燥させる。

試料の作成手順

改善点を示すために初めに従来の試料の作成方法を示す。

1. HOPG を薄く剥き、ポンチを使って直径 2 mm 程度の円形にくりぬく。
2. 目分量にて SC-cut 水晶振動子の中央付近に薄くワニスを塗り、円形にくりぬいた HOPG を張り付ける。
3. ワニスが乾いた後はみ出た部分をエタノールをしみこませた綿棒でふき取り、共振の有無及び Q 値を測定する。
4. Q 値が低かった場合 HOPG 表面をスコッチテープあるいはポストイットで剥離し、再び共振の有無および Q 値を測定する。

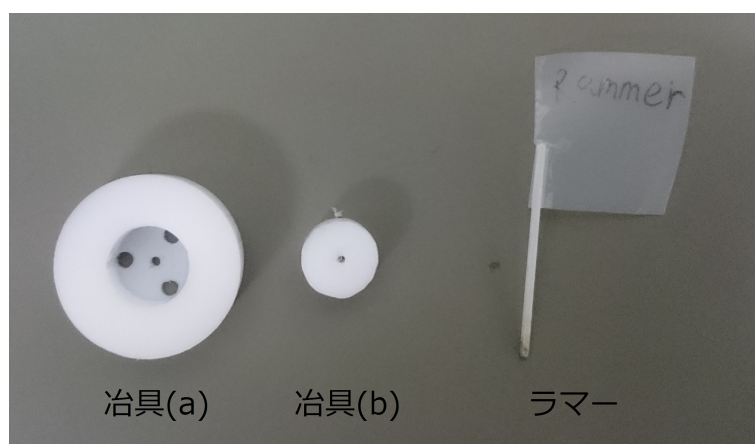


図 3.2: 試料作製の治具.

5. Q 値が低かった場合 HOPG 表面をスコッチテープあるいはポストイットで剥離し、この作業を繰り返す。

次に今回新たに変更した作成方法を示す。

1. HOPG を薄く剥き、ポンチを使って直径 1 mm 程度の円形にくりぬく。
2. 治具を用いて SC-CUT 水晶振動子の中央に薄くワニスを塗り、円形に切った HOPG を張り付ける。
3. ワニスが乾いた後はみ出た部分を綿棒でふき取り、共振の有無及び Q 値を測定する。
4. Q 値が低かった場合 HOPG 表面を綿棒でこすり、再び共振の有無および Q 値を測定する。
5. Q 値が低かった場合 HOPG 表面を綿棒でこすり、この作業を繰り返す。

また、水晶振動子を AFM-QCM 顕微鏡に接続するための磁石の台座上のボールベアリングを利用した足に接着するとき、極細スポイト図 3.3 を用いることで最小限のワニスを定量で適切な箇所にスポッティングすることができるようになったため安定して資料を量産できるようになった。

この新しい作成方法により従来よりも使用するワニスの質量を減らしても、十分に HOPG を薄く剥離することができるようになった。また、治具を用いて水晶振動子の中心に試料を貼り付けることができるようになったため性能が向上した。これらの改良により従来は基本波の共振で Q 値 2.5×10^4 程度のもので行っていた実験が、基本波で Q 値 3.4×10^4 程度、三倍波で Q 値 1.9×10^5 程度で共振する試料で実験することができるようになった。図 3.4



図 3.3: 極細スポイト.



図 3.4: 完成した試料.

第4章 AFM-QCM顕微鏡による測定

AFM-QCM 顕微鏡で HOPG 試料表面の測定を行い、トポ像、水平力像、有効的なバネ定数像を取得した。水晶振動子は三倍波の 10.0073 MHz で共振させ、 Q 値は 1.9×10^5 程度であった。測定モードは Constant-force モードで、一定の荷重に保ったまま走査を行った。測定手順は以下のようになっている。

1. 目視で試料をカンチレバー探針の近くまでピエゾステージを用いて移動させる。
2. Z ピエゾステージに作製した PI 制御回路を用いて自動的に探針と試料を接触させる。
3. XY ピエゾステージを用いて探針をラスタ走査させる。
4. 四分割ダイオードに発生した光電流を回路で電圧に変換しカンチレバーの上下のたわみを読み込むことでトポ像を取得する。

4.1 Si_3N_4 探針-HOPG 基板における測定

三倍波の共振を持つ HOPG を接着した SC-CUT 水晶振動子試料を作成したが、試料の HOPG 上が共振振動しているか確認するため実際に荷重をかけた場合の共振周波数の変化と Q 値の変化を測定した。共振状態にある試料に AFM-QCM のピエゾチューブを縦方向に伸ばしてゆき荷重をかけることで、荷重に対する試料の反応を測定した。

Hertz モデルで接触面積を考える。 Si_3N_4 探針についてはヤング率 $E_t = 1.5 \times 10^{11}$ Pa, ポアソン比 $\nu_t \sim 0.3$ であり, グラファイト基板についてはヤング率 $E_s = 2.0 \times 10^{11}$ Pa, ポアソン比 $\nu_s \sim 0.3$ である。よって接触面の有効的なヤング率は

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right)^{-1} \quad (4.1.1)$$

$$= \left(\frac{1 - 0.3^2}{2.0 \times 10^{11} \text{ N/m}^2} + \frac{1 - 0.3^2}{1.5 \times 10^{11} \text{ N/m}^2} \right)^{-1} \quad (4.1.2)$$

$$= 1.4 \times 10^{11} \text{ N/m}^2 \quad (4.1.3)$$

となる。荷重 3 nN のとき、よって接触半径 r_c および接触面積 S_c はそれぞれ

$$r_c = \left(\frac{3RL}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.1.4)$$

$$= \left(\frac{3 \times 20 \times 10^{-9} \text{ m} \times 3 \times 10^{-9} \text{ N}}{4 \times 1.4 \times 10^{11} \text{ N/m}^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.1.5)$$

$$= 6.3 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (4.1.6)$$

$$A_c = \pi r_c^2 = 1.2 \text{ nm}^2 \quad (4.1.7)$$

となる。ここで探針の曲率半径 $R = 20 \text{ nm}$ を使用した。

$$G^* = \left(\frac{2 - \nu_t}{G_t} + \frac{1 - \nu_s}{G_s} \right)^{-1} \quad (4.1.8)$$

$$= 19 \text{ GPa} \quad (4.1.9)$$

ここで Si_3N_4 の剛性率 $G_t = 58 \text{ GPa}$ と HOPG の剛性率 $G_s = 77 \text{ GPa}$ を用いた。以上から、探針の試料表面への接触直後の接触面による水平方向の有効的なばね定数は、

$$K_c = 8r_c G^* = 96 \text{ N/m} \quad (4.1.10)$$

と見積もられる。

4.1.1 基本波における測定

水晶振動子に 3.37 MHz 程度の基本波を入力し、荷重をかけ実験を行った。実験は室温の大気中で行われ湿度は 40 % 程度であった。荷重は最大で 5 nm 程度かかっている。水晶振動子の振幅はそれぞれ 0.025 nm、0.11 nm、0.19 nm、0.25 nm、0.33 nm、0.5 nm で測定を行った。実験結果は図 4.1 のとおりである。 Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ は 0.25 nm、0.33 nm、0.5 nm でそれぞれ見ることができ、探針が試料と接触したときに大きく立ち上がり探針が基板から外れる際に接触前の状態へと戻ることがわかる。0.25 nm での立ち上がりが最大であるが、それ以外の振幅でも小さいが若干の立ち上がりが観測される。それに対し、共振周波数の変化 $\Delta f R / f R$ はほとんど見ることができない。

これらのことからこの試料は基本波ではうまく振動できていないものと考えられる。

4.1.2 三倍波における測定

水晶振動子に 10.0073 MHz 程度の三倍波を入力し、荷重をかけ実験を行った。実験は室温の大気中で行われ湿度は 40 % 程度であった。荷重は最大で 5 nm 程度かかっている。水晶振動子の振幅はそれぞれ 0.025 nm、0.11 nm、0.19 nm、0.25 nm、0.33 nm、0.5 nm で測定を行った。実験結果は図 4.2 のとおりである。 Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ は 0.025 nm、0.11 nm、0.19 nm、0.25 nm、0.33 nm、0.5 nm で見ることができ、探針が試料と接触したときに大きく立ち上がり探針が

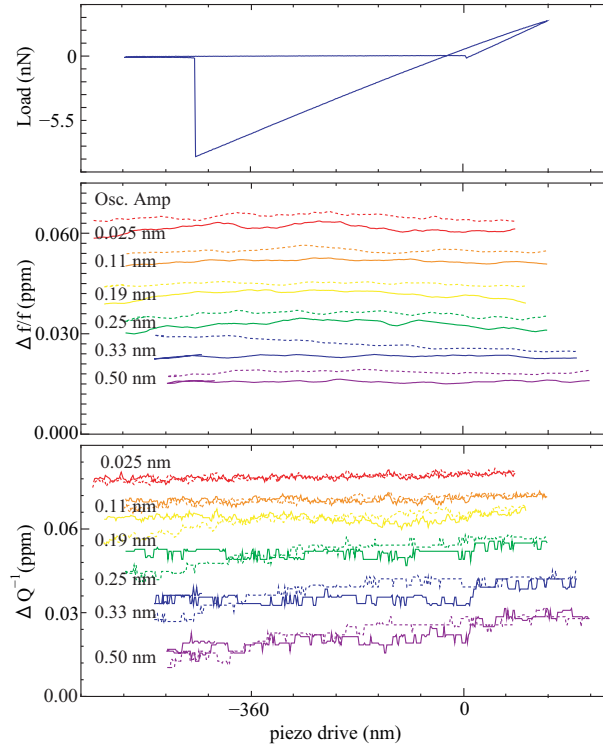


図 4.1: Si₃N₄ 探針-HOPG 基板における基本波での (a) 荷重 (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (c) Q 値の逆数の変化、 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性.

基板から外れる際に接触前の状態へと戻ることがわかる。基板振幅 0.25 nm で立ち上がりの大きさは最大をとり、離れるにしたがって小さくなっていく。このことは先のトムリンソンモデルでの説明に一致する。一方、共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ 探針接触時の立ち上がりの大きさは 0.025 nm が最大となり、振幅が大きくなるにしたがって小さくなる傾向が見られる。

これらの結果は、先行研究における結果と等しいため三倍波においては測定することができるものと考えられる。

4.1.3 三倍波における Si₃N₄ 探針-Au 基板の測定

水晶振動子に 9.956 MHz 程度の三倍波を入力し、荷重をかけ実験を行った。実験は室温の大気中で行われ湿度は 40 % 程度であった。荷重は最大で 5 nm 程度かかっている。水晶振動子の振幅はそれぞれ 0.01 nm、0.06 nm、0.12 nm、0.18 nm、0.34 nm で測定を行った。実験結果は図 4.3 のとおりである。

共振周波数の変化は、いずれの振動振幅についても AFM 探針と基板の接触に伴って上昇する。また、AFM 探針が基板から外れた後は、接触前の共振周波数に戻る。基板振幅が 0.12 nm 以下の領域では荷重依存性が見えている。共振周波数の変化は基板振幅に依存し、基板振幅の減少に伴って単調に増加している。

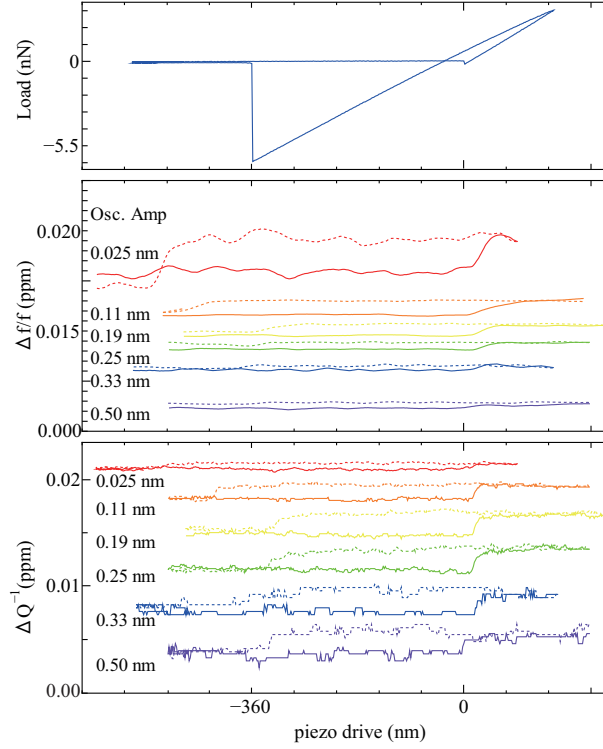


図 4.2: Si_3N_4 探針-HOPG 基板における (a) 荷重 (b) 共振周波数の変化 $\Delta f/f$, (c) Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性.

Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ も AFM 探針と基板の接触に伴って立ち上がり, AFM 探針が基板から外れる際に接触前の状態へと戻る。 $\Delta(1/Q)$ も, これまでの測定と同傾向の基板振幅依存性を示し, 基板振幅 0.12~0.18 nm で極大を示す。これよりも大きい基板振幅では, 基板振幅の上昇に伴って Q 値の逆数の変化は減少する。その一方で, 0.06 nm 以下の小さい基板振幅では基板振幅依存性を示さずほぼ一定の 0.004 ppm を示す。荷重依存性については, 大振幅領域では荷重に依存した弾性変形に起因するような荷重依存性を示すが, 小振幅領域では荷重に依存せずほぼ一定の値を示していることが分かる。

Si_3N_4 探針と Au 基板の接触を考える。フォースディスタンスカーブから得られたジャンプアウト時の凝着力を $F_0 = -30$ nN として DMT モデルから接触面積を評価する。 Si_3N_4 探針については, $E_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 1.5 \times 10^{11}$ Pa, $\nu_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0.3$, $R = 20$ nm である。一方, Au の物性値は $E_{\text{Au}} = 7.8 \times 10^{10}$ Pa, $\nu_{\text{Au}} = 0.44$ である。ゆえに, 有効的な Young 率は $E_* = 7.9 \times 10^{10}$ Pa と求められる。以上から, 接触面積 A_c は,

$$A_c = 1.25 \times 10^{11} \times (F_l - F_0)^{\frac{2}{3}} \quad (4.1.11)$$

から求められる。 $F_l = 10$ nN の場合, $A_c = 1.47 \times 10^{-17} \text{m}^2$ である。この接触面のばねとしての寄与は,

$$K_{contact} = 8r_c G^* = 196 \text{ N/m} \quad (4.1.12)$$

ただし, $G_{Au} = 2.7 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $G_{Si_3N_4} = 5.8 \times 10^{10} \text{ Pa}$ から求めた有効的な剛性率 $G^* = 1.13 \times 10^{10} \text{ Pa}$ を用いた。

共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ から求めると、

$$\kappa = \frac{\omega_R^2 M_c}{\pi} \frac{\Delta f_R}{f_R} = 171 \text{ N/m} \quad (4.1.13)$$

となり、計算値よりも小さなものとなる。

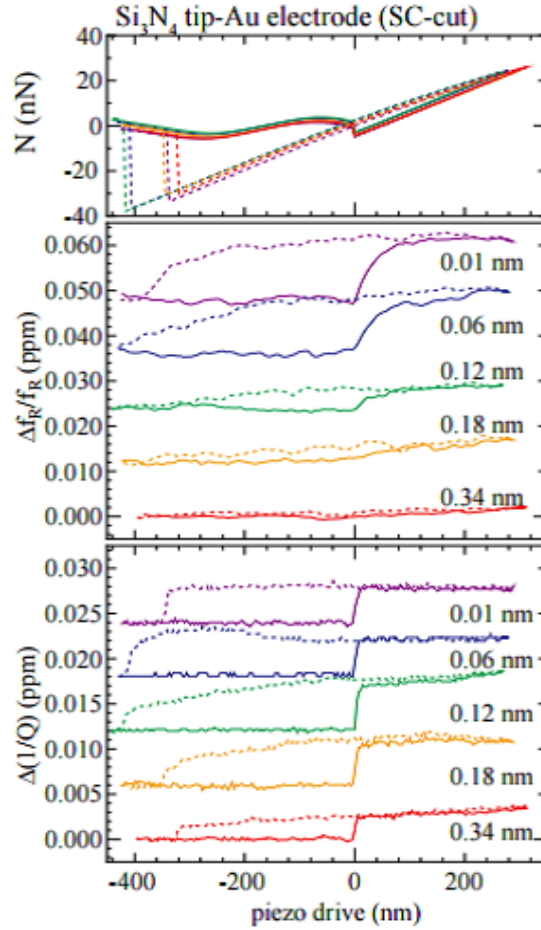


図 4.3: Si₃N₄ 探針-Au 基板における (a) 荷重 (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (c) Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性.

4.1.4 三倍波における Si_3N_4 探針-Au 基板と Si_3N_4 探針-HOPG 基板の測定の比較

三倍波における Si_3N_4 探針-Au 基板の探針の試料表面への接触直後の接触面による水平方向の有効的なばね定数は 196 N/m であった。一方の Si_3N_4 探針-HOPG 基板の探針の試料表面への接触直後の接触面による水平方向の有効的なばね定数は 96 N/m であり、 Si_3N_4 探針-Au 基板の場合の半分程度となっている。

共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ と Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ の最大値は Si_3N_4 探針-Au 基板の場合はそれぞれ $1.5 \times 10^{-2} \text{ ppm}$ 程度と $0.5 \times 10^{-2} \text{ ppm}$ 程度となっている。 Si_3N_4 探針-HOPG 基板の場合はそれぞれ $0.6 \times 10^{-2} \text{ ppm}$ と $0.3 \times 10^{-2} \text{ ppm}$ となっており、この値は接触面による水平方向の有効的なばね定数と同じく半分程度の大きさとなっている。

図 4.4 は $\Delta f_R/f_R$ と $\Delta(1/Q)$ に対し、 $\alpha + \beta F^{\frac{1}{3}}$ (α , β は係数) でフィッティングしたものである。 Si_3N_4 探針-Au 基板と Si_3N_4 探針-HOPG 基板どちらの場合も $\alpha + \beta F^{\frac{1}{3}}$ と一致したグラフとなっている。一般的にヘルツ接触の場合には $2/3$ 乗に対しての依存性を示すことが知られているが、今回行った実験の場合も先行研究と同じく $1/3$ 乗に依存性を示している。どちらの実験も非常に低い荷重しか、掛かっていなかったためこのような違いが出たと考えられる。

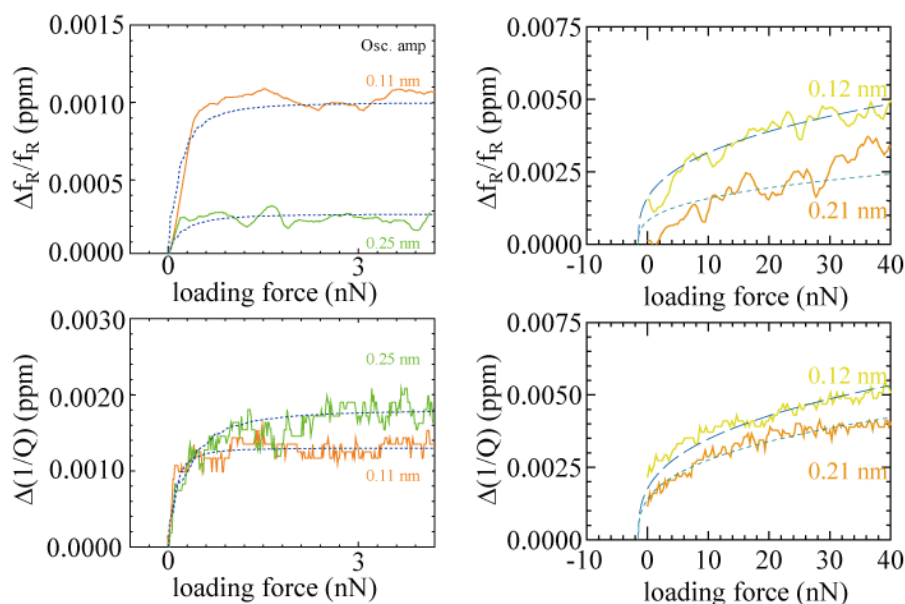


図 4.4: HOPG と Au 基板の場合の共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ と Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性の立ち上がり。

4.2 HOPG 表面のスキャン

HOPG 試料の三倍波での共振が確認されたため、 10.0073 MHz での表面のラスタースキャンを行った。試料の HOPG 上に AFM-QCM 顕微鏡の探針で 3.6 nN 程度の荷重をかけた。縦 $250 \times$

横 500 nm の範囲を縦 32 × 横 64 ドットの画素数で、1 ドットあたり 0.01 秒ほどの時間をかけて測定を行った。試料がpiezoステージによって移動することでラスタースキャンを行った。下図 4.5 に典型的なトポ像、摩擦力像、有効的なバネ定数像と図 4.6 に典型的なトポ像、摩擦力像、有効的なバネ定数像の白線部の断面を示す。ラスタースキャンなので Forward と Backward のデータが同時に取得できる。

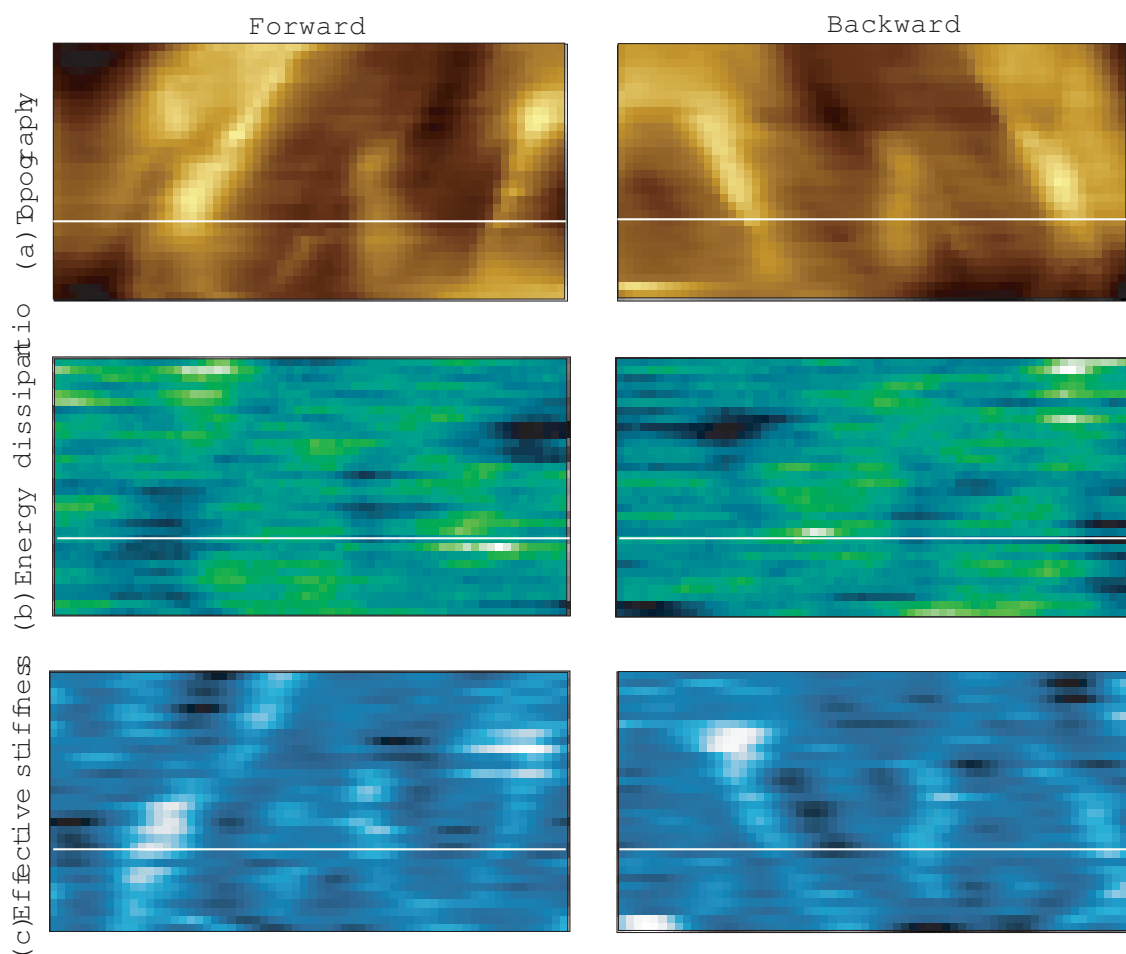


図 4.5: 測定例 Si_3N_4 探針-Au 基板における (a) トポ像、(b) 摩擦力像、(c) 有効的なバネ定数像.

トポ像には凹凸が観測され、その高さはいずれも 10 nm 前後程度である。左端の凸に注目するとその高さは 15 nm 程度である。トポ像から判断すると、この凹凸はグラファイトのステップ構造によるものではなく、表面のしわや毛羽立ちによるものであると分かる。グラファイトの層状構造の層間間隔は 0.34 nm であることから、いずれの凸構造もステップ数十層程度の凹凸ということになる。Forward と Backward で凹凸の位置が移動しているのは、piezo素子のヒステリシスによるものである。

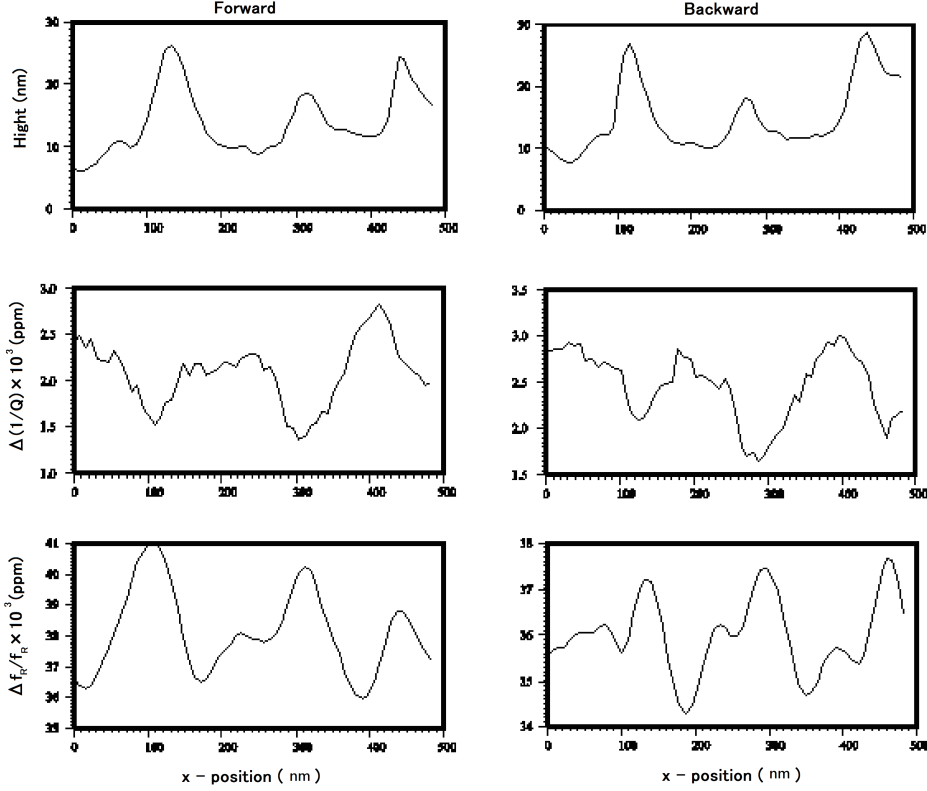


図 4.6: 測定例の白線部断面 Si_3N_4 探針-Au 基板における (a) トポ像、(b) 摩擦力像、(c) 有効的なバネ定数像.

エネルギー散逸像では Forward 方向における $\Delta(1/Q)$ は、凸部分の少し手前から変化し始め、凸のピークの少し手前付近でピークを取ったあと徐々に減少していく。変化量は左端の凸に対応するもので 2×10^{-3} ppm 程度である。これより 1 サイクルあたりのエネルギー散逸 ΔE を計算すると、

$$\Delta E = 2\pi E \times \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) \approx 4 \text{ eV} \quad (4.2.1)$$

となる。ここで $E = (1/4)M_c\omega_R^2 A_u^2$ であり、 M_c は水晶振動子の質量で 2.96×10^{-5} kg である。Backward 方向でも大まかな振る舞いは同様である。

有効的な弾性力像では Forward 方向では $\Delta f_R/f_R$ は凸構造の手前で一旦減少したあと増加に転じ、凸のピークを少し過ぎたところでピークを取る。Backward 方向の場合も同様の振る舞いをする。変化量はこちらの場合も、左端の凸に対応するもので 2×10^{-3} ppm 程度である。これから有効的なバネ定数 κ を計算すると

$$\kappa = \omega_R^2 M_c \frac{\Delta f_R}{f_R} = 20 \text{ N/m} \quad (4.2.2)$$

となる。さらに片振幅 A_u を用いてバネ定数 $\kappa = 20 \text{ N/m}$ として水平力 F_l を計算すると、

$$F_l = \kappa A_u \approx 2 \text{ nN} \quad (4.2.3)$$

となり、コンタクトモード FFM を使用した過去の実験と比較しても妥当な値であると言える [3]。

トポ像で HOPG 表面に凹凸の変化がある場所に対応し、摩擦力像と有効的なバネ定数像にも変化が見られたが、トポ像には目的としていた数層分のグラファイトステップは写っていない。画像中の小さなグラファイトの毛羽立ちを見ると、数十層分のグラファイトステップと同じ程度の高さを持つ凹凸が観察でき、平坦な面を作成できていないことが分かる。このことから目標としていた数層分のグラファイトステップを観察するだけの分解能はあるが、肝心のステップ構造が見当たらない試料となってしまうことがわかる。原因として、試料作成時の HOPG の剥離方法に問題があると考えられる。従来ステップ構造が観察されていた試料はスコッチテープやポストイットなどで HOPG をはがしていたため、毛羽立ちのない綺麗な面を作ることができていた。しかし、今回の作成方法では綿棒でこすることでグラファイトの層を剥離していたので、毛羽立ちが多くなってしまったと考えられる。三倍波の共振を得るためにはできるだけ試料とワニスの軽量化が必要であるため接着力の低い、低濃度のワニスを用いていたためテープで剥離を行うとすべての HOPG が水晶振動子から剥がれてしまうという問題があるため綿棒によって剥離を行っていた。目的とする数層分のグラファイトステップでの測定結果を得るためにはさらに改良が必要であると考えられる。

4.3 今後の課題

今後の課題としては三倍波で共振することのできる試料を安定して作成することができるようになったため、ステップを観察できる整った表面が作れる表面の剥離方法の改善が必要となる。

第5章 結論

AFM-QCM 顕微鏡をもちいて作成方法を改良し三倍波の共振振動をすることができる試料のスクリーンを行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- 三倍波の共振において周波数変化、 Q 値の変化がともに見られた。また、HOPG 基板は Au 基板の測定時と比較すると接触面のばねとしての寄与は二倍程度小さく、 $\Delta f_R/f_R$, $\Delta(1/Q)$ の大きさも比例して二倍程度小さかった。
- 基本波の共振においては Q 値の変化は観察できたが周波数変化は観察できなかった。よって、この試料では三倍波では測定が行えるが基本波での観察は行えないと考えられる。
- 三倍波にて測定したときのトポ像は非常に毛羽立ったものや HOPG の層が浮いてしわになっていた。表面の剥離方法は再検討が必要である。

謝辞

学部4年生より3年間研究室にいましたが、その間さまざまな方に出会い、助けられ、学ばし
ていただいたおかげで修士論文を書くことができました。心より御礼申し上げます。指導教官の
鈴木勝教授には、就職活動の長期化やまだまだ勉強不足なこともあり実験がなかなかうまく進ま
ずにご迷惑をおかけしてしまいました。もっと多くの学会や発表に参加できなかったことが悔や
まれてなりません。三年間先生の下で学ばせていただいたことは今後社会人になってからもずっ
と私のことを助けてくれる経験となるはずです。今までありがとうございました。助教授の谷口
淳子先生には、ミーティングの際鋭いご指摘をいただいたおかげで今までよい発表ができました。
就職活動で前半いなかったこともあり、あまりお会いできず残念でした。博士の出村さんには、発
表直前に図の誤りを指摘していただいたおかげで無事発表することが出来ました。ありがとうござ
います。修士1年の石橋君には、コンパイルエラーで困っているところを助けていただきました。
本当にご迷惑おかけしました。同期の小林君には、細かい装置の役割などをたびたび教えて
もらい助けられました。谷口君と福島君とは去年あまり話す機会がありませんでしたが、逆に今
年は機械が増えたので良かったです。四年生とはもっと話す機会を増やしたかったですが、いきな
りスケジュールが変わり長期化した就活、なかなか進まない実験などであまり話すことが出来な
かったことが残念です。この場にはいない卒業された先輩達にも多くのことを教えていただき、た
びたび助けていただきました。最後に、この論文を書き終えることができたのはひとえに皆様
のご助力の賜物であります。3年間ありがとうございました。

参考文献

- [1] G. Binnig and H. Rohrer, Surf. Sci. **126**, 236 (1983).
- [2] C. M. Mate, M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, Phys. Rev. Lett. **59**, 17 (1987).
- [3] T. Muller, M. Lohrmann, T. Kasser, O. Marti, J. Mlynek, and G. Krausch, Phys. Rev. Lett. **79**, 5066 (1997).
- [4] L. Bruschi and G. Mistura, Phys. Rev. B **63**, 235411 (2001).
- [5] 佐々木 成朗, 三浦 浩治「カーボンの表面・界面におけるナノトライボロジー」炭 素 (vol. 1) TANSO 2012 122.
- [6] D. Inoue, S. Machida, J. Taniguchi and M. Suzuki, Phys. Rev. B **86**, 115411 (2012).
- [7] 鈴木 勝, 井上 大輔, 表面科学 **34** (2) 73 (2013).
- [8] 森田 清三「原子間力顕微鏡のすべて」(工業調査会, 1995).
- [9] 井上 大輔, 電気通信大学 博士論文, (2014).
- [10] 棚原 翔平, 電気通信大学 修士論文, (2016).